

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2002-025555

(43) Date of publication of application : 25.01.2002

---

(51) Int. Cl. H01M 4/58  
C01G 45/00  
C01G 49/00  
H01M 4/02  
H01M 10/36

---

(21) Application number : 2000- (71) Applicant : TOYOTA CENTRAL RES &  
204205 DEV LAB INC

(22) Date of filing : 05.07.2000 (72) Inventor : NAKANO HIDEYUKI  
AOKI YOSHIFUMI  
UKIYOU YOSHIO

---

(54) MAGNESIUM COMPOUND OXIDE FOR MAGNESIUM SECONDARY BATTERY POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIALITS MANUFACTURING METHODAND MAGNESIUM SECONDARY BATTERY USING IT

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an active material in which storage and desorption of magnesium are possible reversiblyand a manufacturing method of the active materialand to provide a locking chair type magnesium secondary battery of a new type using magnesium as a carrier.

SOLUTION: The active material is a magnesium compound oxide having a crystal structure of a stratified structureexpressed in a composition formula  $Mg_xM_{11-y}M_2yO_2$  or  $Mg_xM_{11-y}M_2yO_2 \cdot nH_2O$  ( $M_1$  is at least one sort chosen from MnFe;  $M_2$  is at least one sort chosen from transition metal excluding the above  $M_1$  and Al)and after compounding  $AzM_{11-y}M_2yO_2$  or  $AzM_{11-y}M_2yO_2 \cdot nH_2O$  (A is alkali metal) as a precursorthat is compounded by ion- exchanging in magnesium salt solution. The secondary battery is constituted using the active material as a positive electrode active material.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] empirical formula  $Mg_xM1_{1-y}M2_yO_2$  or  $Mg_xM1_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$  (M1 -- Mn.) A transition metal excluding [ at least one sort; M2 chosen from Fe ] said M1a magnesium multiple oxide for magnesium rechargeable battery positive active material which is chosen from aluminum and in which 1 sort;  $0 < x \leq 0.5$ ;  $0 \leq y \leq 0.4$ ; n is expressed with 0.4-0.6 and a crystal structure has the layer structure at least.

[Claim 2] The magnesium multiple oxide for magnesium rechargeable battery positive active material according to claim 1 which said M1 is Mn and is expressed with empirical formula  $Mg_xMn_{1-y}M2_yO_2$  or  $Mg_xMn_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$ .

[Claim 3] The magnesium multiple oxide for magnesium rechargeable battery positive active material according to claim 1 which said M2 is aluminum and is expressed with empirical formula  $Mg_xM1_{1-y}aluminum_yO_2$  or  $Mg_xM1_{1-y}aluminum_yO_2$  and  $nH_2O$  ( $y > 0$ ).

[Claim 4] The magnesium multiple oxide for magnesium rechargeable battery positive active material according to claim 1 expressed with empirical formula  $Mg_xM1_{1-y}M2_yO_2$  excluding the water of hydration.

[Claim 5] empirical formula  $Mg_xM1_{1-y}M2_yO_2$  characterized by comprising the following or  $Mg_xM1_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$  (M1 -- Mn.) A manufacturing method of a transition metal excluding [ at least one sort; M2 chosen from Fe ] said M1 and a magnesium multiple oxide for magnesium rechargeable battery positive active material which is chosen from aluminum and in which 1 sort;  $0 < x \leq 0.5$ ;  $0 \leq y \leq 0.4$ ; n is expressed with 0.4-0.6 and a crystal structure has the layer structure at least.

It is expressed with empirical formula  $A_zM1_{1-y}M2_yO_2$  or  $A_zM1_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$  (at least one sort;  $0 < z \leq 1$  as which A is chosen from an alkaline metal) An alkaline metal multiple oxide synthesizing process which compounds an alkaline metal multiple oxide in which a crystal structure has the layer structure.

A magnesium multiple oxide synthesizing process which carries out ionic exchange of said alkaline metal multiple oxide in Mg salt water solution and compounds said magnesium multiple oxide.

[Claim 6] M1 salt-water solution which dissolved in water a salt to which said alkaline metal multiple oxide synthesizing process uses said M1 as a positive ion M2 salt-water solution which dissolved in water a salt which uses as a positive ion M2 mixed if needed Mix alkali-metal-hydroxide  $H_2O_2$  solution which dissolved AOH in  $H_2O_2$  solution and it is considered as a mixed solution a precipitation process which deposits said alkaline metal multiple oxide expressed with empirical formula

$A_zM1_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$  in this mixed solution -- \*\*\* -- a manufacturing method of the magnesium multiple oxide for magnesium rechargeable battery positive active material according to claim 5.

[Claim 7] It is a manufacturing method of said magnesium multiple oxide for magnesium rechargeable battery positive active material expressed with empirical formula  $Mg_xM1_{1-y}M2_yO_2$  in said mixed solution after depositing said alkaline metal multiple oxide synthesizing process ripens an alkaline metal multiple oxide expressed with said empirical formula  $A_zM1_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$  which deposited after said precipitation process at temperature of not less than 70 °C. A manufacturing method of the magnesium multiple oxide for magnesium rechargeable battery positive active material according to claim 6 including a hydrothermal process of generating said alkaline metal multiple oxide expressed with empirical formula  $A_zM1_{1-y}M2_yO_2$ .

[Claim 8] empirical formula  $Mg_xM1_{1-y}M2_yO_2$  or  $Mg_xM1_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$  ( $M1 = Mn$ ) A transition metal excluding [ at least one sort;  $M2$  chosen from Fe ] said  $M1A$  magnesium rechargeable battery using a magnesium multiple oxide which is chosen from aluminum and in which 1 sort;  $0 < x \leq 0.5$ ;  $0 < y \leq 0.4$ ;  $n$  is expressed with  $0.4 - 0.6$  and a crystal structure has the layer structure at least as positive active material.

[Claim 9] The magnesium rechargeable battery according to claim 8 constituted including a drainage system electrolysis solution which dissolved magnesium salt used as a supporting electrolyte in water.

---

#### DETAILED DESCRIPTION

---

##### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the magnesium multiple oxide for positive active material which can constitute the rocking chair type magnesium rechargeable battery which uses magnesium as a careerits manufacturing methodand the rocking chair type magnesium rechargeable battery constituted considering it as positive active material.

[0002]

[Description of the Prior Art] With the miniaturization of a personal computera video cameraa cellular phoneetc. as a power supply used for these apparatusa lithium secondary battery is put in practical use and it has come to spread widely in the field of an information related equipment and communication equipment. Generally this lithium secondary

battery comprises an anode which used the LiCo<sub>2</sub> lithium transition metal multiple oxide for positive active materiala negative electrode which used metal lithiuma carbon materialetc. for negative electrode active materialand an electrolysis solution which dissolved this in the organic solvent by making a RICHIUUMU salt into a supporting electrolyte. The lithium desorbed from the anode at the time of charge is a rechargeable battery which repeats the cell reaction that occlusion of the lithium which occlusion was carried out to the negative electrode and was conversely desorbed from the negative electrode at the time of discharge is carried out to an anode.

That isit is a rocking chair type rechargeable battery which uses lithium as a career.

[0003]Metal lithium or the carbon material which uses this lithium secondary battery as negative electrode active material has low reaction potential with lithiumSince the electrolysis solution of a non-drainage system is used for the electrolysis solutionit had the advantage that operating potential was high and high energy densityand the use has been quickly expanded as a power supply for small portable devices.

[0004]Howeverlithium used as the career of a lithium secondary battery is activity very muchfor examplethere is a danger of reacting to moisture and burning in the air. In the manufacturing process of a lithium secondary batterythis needed sufficient consideration called dry environment without moistureand has led also to increase of the manufacturing cost. Thenit waits eagerly for the rocking chair type rechargeable battery new type which changed the substance used as a career.

[0005]this invention person replaced with lithium and groped for the rocking chair type rechargeable battery which used magnesium as the career. As the cell using magnesium is shownfor example in JP5-225978A until nowonly the primary battery which can only be discharged exists. This reason is because the good positive active material in which occlusion and desorption are possible is not reversibly found out in magnesium.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]this invention person acquired wholeheartedly knowledge that some magnesium multiple oxides can serve as positive active material in which the occlusion and desorption from magnesium are possible as a result of research and a repeated experiment. This invention is based on this knowledge and makes it SUBJECT to provide the positive-active-material material which can constitute the rocking chair type rechargeable battery of the new idea which used

magnesium as the careerIt makes to provide that simple manufacturing method into SUBJECTand is making into SUBJECT to provide further the magnesium rechargeable battery constituted using this positive-active-material material.

[0007]

[Means for Solving the Problem](1) A magnesium multiple oxide for magnesium rechargeable battery positive active material of this inventionempirical formula  $Mg_xM1_{1-y}M2_yO_2$  or  $Mg_xM1_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$  ( $M1 -- Mn.$ ) At least one sort;  $M2$  chosen from Fe is characterized by a thing which is chosen from a transition metal except said  $M1$  and aluminum and in which 1 sort;  $0 < x \leq 0.5$ ;  $0 \leq y \leq 0.4$ ;  $n$  is expressed with 0.4-0.6 and a crystal structure has the layer structure at least.

[0008]This magnesium multiple oxide has a crystal structure similar to stratified halite structure which is a crystal structure of  $LiCoO_2$ , usedfor example as positive active material for lithium secondary batteries. Stratified halite structure  $LiCoO_2$  is a crystal structure of a hexagonal systemand this crystal structure is a crystal structure by which each class was repeatedly laminated in order of a layer (0 layer) which consists of a layer (Co layer)-oxygen atom which consists of a layer (0 layer)-cobalt atom which consists of a layer (Li layer)-oxygen atom which consists of lithium atoms. a magnesium multiple oxide of this invention consists of layer (Mg layer)-0 layer-M1 atom which consists of magnesium atoms ( $M2$  atom is included when  $M2$  exists.) In the followingeach class has the same a crystal structure laminated repeatedly in order of a layer ( $M1$  layer)-0 layera Co layer corresponds to  $M1$  layer and Li layer has a crystal structure which replaced a Mg layer. When the water of hydration is included and it calls a composite layer a three-layer 0 layer-M one-layer-0 layerbetween layers of a composite layer and a composite layera double layer is formedand it existsand becomes the structure where a magnesium layer is located between layers of the water of hydration.

[0009]In a magnesium multiple oxide of this invention which has such a crystal structurea magnesium atom which exists in the Mg layer serves as ionand \*\*\*sand a reversible reaction that occlusion of the magnesium ion is carried out to a site of a Mg layer is realized easily conversely. Thereforea magnesium multiple oxide of this invention serves as a good positive-active-material material which can constitute a rocking chair type rechargeable battery which used magnesium as a career.

(2) A manufacturing method of a magnesium multiple oxide for magnesium rechargeable battery positive active material of this inventionIt is a manufacturing method for manufacturing a magnesium multiple oxide of

above-mentioned this inventionIt is expressed with empirical formula  $A_zM1_{1-y}M2_yO_2$  or  $A_zM1_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$  (at least one sort;  $0 < z \leq 1$  as which A is chosen from an alkaline metal)An alkaline metal multiple oxide synthesizing process which compounds an alkaline metal multiple oxide in which a crystal structure has the layer structureIonic exchange of the alkaline metal multiple oxide is carried out in Mg salt water solutionand a magnesium multiple oxide synthesizing process which compounds a magnesium multiple oxide of above-mentioned this invention is included.

[0010]Although a magnesium multiple oxide in particular of above-mentioned this invention does not limit the manufacturing methodit can be manufactured with a manufacturing method of above-mentioned this invention. That isafter a manufacturing method of this invention compounds  $A_zM1_{1-y}M2_yO_2$  which has the stratified halite structure of a hexagonal system first mentioned aboveor  $A_zM1_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$ This  $A_zM1_{1-y}M2_yO_2$ . By carrying out ionic exchange to magnesiuman alkaline metal which exists in an alkaline metal layer (A horizon) of  $2$ or  $A_zM1_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$ . It is the method of manufacturing a magnesium multiple oxide of this invention which has the above-mentioned crystal structure by which each class was laminated repeatedly in order of a Mg-layer-0 layer-M one-layer-0 layer. Since ionic exchange in inside of Mg salt water solution is a very simple processa manufacturing method of this invention turns into a simple and cheap manufacturing method.

(3) A magnesium multiple oxide of above-mentioned this invention is used for a magnesium rechargeable battery of this invention as positive active material. By using a magnesium multiple oxide of above-mentioned this invention as positive active materiala rocking chair type rechargeable battery new type which used magnesium as a career is realized.

[0011]It differs from a lithium secondary battery using very activity lithium as a careerIn a magnesium rechargeable battery of this inventionsince a career is used as magnesiumdry environment which does not have moisture in a manufacturing process of a rechargeable battery is not neededbut it becomes the rechargeable battery outstanding in a manufacturing-cost side and a safety aspect at the time of manufacture.

[0012]Metal magnesia Magnesium alloyetc. can be used for negative electrode active material in a magnesium rechargeable battery of this invention. Thereforea cell case can be produced by unification of a negative electrode and a cell case which were not able to be realized in a lithium secondary batteryi.e.magnesium used as negative electrode active materialetc. and it has the merit that a remarkable weight saving

can be attained.

[0013]Although a nonaqueous electrolyte which dissolved lithium salt in an organic solvent in a lithium secondary battery had to be used further againin a magnesium rechargeable battery of this inventiona drainage system electrolysis solution which dissolved magnesium salt as a supporting electrolyte in water can also be used. Thereforesince a noncombustible component can constitute a rechargeable battery in this casea magnesium rechargeable battery of this invention turns into a rechargeable battery excellent in safety.

[0014]

[Embodiment of the Invention]Beloweach embodiment of the manufacturing method of this invention for manufacturing the magnesium multiple oxide for magnesium rechargeable battery positive active material of this invention and it and the magnesium rechargeable battery of this invention which used it for positive active material is described in detail.

When the water of hydration is not includedthe magnesium multiple oxide of magnesium multiple oxide (a) presentation this invention the presentation (1) Mg. It is considered as  $Mg_xM_{1-y}M_{2,y}O_2$  (at least one sort;  $0 < x \leq 0.5$ ;  $0 \leq y \leq 0.4$  as which M1 is chosen from the transition metal excluding [ at least one sort; M2 chosen from Mn and Fe ] said M1and aluminum). The magnesium multiple oxide of this invention may contain the water of hydration (interlayer water)and serves as the empirical formula  $Mg_xM_{1-y}M_{2,y}O_2$ andnH<sub>2</sub>O (n is 0.4–0.6) in that case.

[0015] $Mg_xMnO_2$  which does not replace the site of the central metal M1 by empirical formula  $Mg_xM_{1-y}M_{2,y}O_2$  by other elements concretelyand sets the central metal M1 to MnMg[ which is set to Fe ]  $xFeO$ .  $Mg_xM_{1-a}Fe_{1-a}O_2$  ( $0 < a < 1$ ) which makes both Mnand Fe the ratio of a:1-a is contained.  $Mg_xM_{1-y}M_{2,y}O_2$  ( $y > 0$ ) which replaced a part of site of the central metal M1 by M2 is also containedand in this caseM2 may be replaced by the one-sort independent chosen from the transition metal and aluminum except M1and may be replaced by two or more sorts.

[0016]Although Mn and Fe can be chosen as M1 used as a central metalSince there is an advantage that trivalent is stable as compared with Feand magnesium compound \*\*\* which has the layer structure which crystallinity is goodthat isstabilized can be obtained in Mnwhen taking this advantage into considerationit is desirable to set M1 to Mn. Since there is an advantage that there is much resource quantity and it is cheap in Fewhen taking this advantage into considerationit is desirable to set M1 to Fe.

[0017]M2 which replaces a part of site of the central metal M1 achieves

the function which stabilizes the crystal structure of a magnesium multiple oxide and although it is at least one sort chosen from the transition metal except aluminum and M1 specifically it can choose aluminum Conicke etc. Since there is an advantage of stabilizing the layer structure in Co and nickel when taking this advantage into consideration it is desirable to make M2 into at least one sort in Co and nickel. Since there is an advantage that the stable amount of dissolution is large in aluminum with trivalent when taking this advantage into consideration it is desirable to set M2 to aluminum.

[0018] The value of x in abundance [ of Mg in a magnesium multiple oxide ] i.e.  $Mg_xM1_{1-y}M2_yO_2$  is set to  $0 < x \leq 0.5$ .  $x = 0$  and the presentation used as  $x > 0.5$  cannot be considered theoretically. When functioning as positive active material into a rechargeable battery the value of x changes with the charging states. In order to achieve the better function as positive active material it is more desirable that it is  $0.2 \leq x \leq 0.5$ .

[0019] The value of y in substitution rate [ of M2 ] i.e.  $Mg_xM1_{1-y}M2_yO_2$  of a central metal is set to  $y < 0.4$ . It is because in the case of  $y \geq 0.4$  M1 which is a central metal becomes the random structure located between layers easily the periodicity of the layer structure of the Mg-layer-0 layer-M one-layer-0 layer mentioned later is lost and the performance as positive active material falls. In order to consider it as the positive active material of the better characteristic being referred to as  $y \leq 0.2$  is desirable.

[0020] In the magnesium multiple oxide of this invention some impurity may invade during a crystal unescapable in the manufacturing process. Therefore empirical formula  $Mg_xM1_{1-y}M2_yO_2$  showing magnesium compound \*\*\*\* of this invention or  $Mg_xM1_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$  does not eliminate that such an inescapable impurity is included. It does not eliminate that similarly an inescapable impurity is included also about various empirical formulas indicated in this specification.

[0021] (b) The magnesium multiple oxide of crystal structure this invention makes the crystal structure the layer structure. The layer structure here is the layer structure belonging to a hexagonal system and means a what is called BANE site type crystal structure. The same atom or an atom of the same kind forms one layer and this layer has the crystal structure laminated regularly. Each layer is a Mg layer which consists of magnesium atoms M1 layer which consists of M1 (M2 is included when M2 exists) atom which is a central metal and an O layer which consists of oxygen atoms and they are repeatedly laminated in order of the Mg-layer-0 layer-M one-layer-0 layer.

[0022]The lithium cobalt multiple oxide expressed with general empirical formula  $\text{LiCoO}_2$  as positive active material of a lithium secondary batteryIt has a crystal structure of the hexagonal system called regular arrangement stratified halite structureand as mentioned aboveit laminates repeatedly in order of the Li layer-O layer-central metal layer (Co layer)-O layer. In other wordsthe crystal structure of the magnesium multiple oxide of this invention has the crystal structure to which Li layer replaced the Mg layer in this stratified halite structure. Howversince lithium is univalent and magnesium is divalentthe maximum number of the magnesium atom located in a Mg layer is set to one half of the maximum numbers of the lithium atoms located in Li layer.

[0023]When the magnesium multiple oxide of this invention is a thing containing the water of hydrationthe water of hydrationAs shown in drawing 7 (b) explained in detail laterwhen calling a composite layer three layers called an O layer-M one-layer-O layerbetween the layers of a composite layer and a composite layera double layer is formedand it existsand becomes the structure where a Mg layer is located between the layers of the water of hydration.

[0024]When the magnesium multiple oxide of this invention is used as positive active materialby chargea magnesium atom moves in the inside of a Mg layerout of a crystalserves as ion and secedes from a crystal end. At the time of dischargemagnesium ion inserts from a crystal endmoves in the inside of a Mg layerand occlusion is carried out to a predetermined site. In other wordsit is the same function as the function of the above-mentioned lithium cobalt multiple oxide which is the positive active material of a lithium secondary batteryand is only the difference which the atom used as a career placed and replaced with magnesium from lithium. By achieving such a functionthe magnesium multiple oxide of this invention serves as positive-active-material material which can constitute a completely new rocking chair type magnesium rechargeable battery.

[0025](c) As the water of hydration carried out existence \*\*\*\*the magnesium multiple oxide of this inventionIt may be expressed with empirical formula  $\text{Mg}_x\text{M}_{1-y}\text{M}_2\text{O}_2$  and  $n\text{H}_2\text{O}$  containing the water of hydrationand may be expressed with empirical formula  $\text{Mg}_x\text{M}_{1-y}\text{M}_2\text{O}_2$  which does not contain the water of hydration. Howeverwhat does not contain the water of hydration can say that crystallinity is high and a crystal structure is firm. thereforethe cycle degradation accompanying [ if the phenomenon of collapse of the crystal structure accompanying the occlusion and desorption of magnesium is taken into consideration ] charge and discharge -- in that few magnesium rechargeable batteries can

be constitutedIt is more desirable that it is what is expressed with empirical formula  $Mg_xM1_{1-y}M2_yO_2$  which does not contain the water of hydration.

[0026]Although the paragraph of the composition of a magnesium rechargeable battery explains in detail laterIn the case of the magnesium rechargeable battery which makes a nonaqueous electrolyte a componentsince water is not used as a solvent of an electrolysis solutioneven if it repeats charge and dischargethe water of hydration is not incorporated in the magnesium multiple oxide used as positive active material. Thereforeif that is taken into considerationespecially in the case of the magnesium rechargeable battery using a nonaqueous electrolytewhat is expressed with empirical formula  $Mg_xM1_{1-y}M2_yO_2$  which does not contain the water of hydration is desirable.

(2) The magnesium multiple oxide in particular of manufacturing method above-mentioned this invention of a magnesium multiple oxide does not limit the manufacturing method. Howeveraccording to the manufacturing method of this invention explained belowmanufacturing simple is possible. this invention is characterized by a manufacturing method comprising the following.

The alkaline metal multiple oxide synthesizing process which compounds the alkaline metal multiple oxide which becomes when it comes to a precursor.

The magnesium multiple oxide synthesizing process which compounds the magnesium multiple oxide which is a final product from the alkaline metal multiple oxide.

[0027] (a) An alkaline metal multiple oxide synthesizing process alkaline metal multiple oxide synthesizing processempirical formula  $A_zM1_{1-y}M2_yO_2$ or  $A_zM1_{1-y}M2_yO_2$ andnH<sub>2</sub>O (at least one sort;M1 as which A is chosen from an alkaline metal -- Mn.) At least one sort;M2 chosen from Fe is a process for which the transition metal except said M1 and the alkaline metal multiple oxide which is chosen from aluminumand in which 1 sort;0<x<=0.5;0 <=y<0.4;0<z<=1;n is expressed with 0.4-0.6and a crystal structure has the layer structure at least are compounded. In this processthe alkaline metal multiple oxide which has the stratified halite structure of the hexagonal system used as the precursor of a magnesium multiple oxide is compounded. It does not limit and especially the synthesizing method in this alkaline metal multiple oxide synthesizing process can be compounded by various methods. Beloweach alkaline metal multiple oxide synthesizing process by two synthesizing methods is explained as the example.

[0028](i) As first alkaline metal multiple oxide synthesizing process above-mentioned alkaline metal multiple oxide synthesizing process the process of the following mode is employable. M1 salt-water solution which dissolved in water the salt to which the process uses M1 as a positive ion M2 salt-water solution which dissolved in water the salt which uses as a positive ion M2 mixed if needed Mix the alkali-metal-hydroxide  $H_2O_2$  solution which dissolved AOH in  $H_2O_2$  solution and it is considered as a mixed solution the precipitation process which deposits the alkaline metal multiple oxide in which it is expressed with empirical formula  $A_zM_{1-y}M_{2,y}O_2$  and  $nH_2O$  in this mixed solution and a crystal structure has the layer structure -- \*\*\* -- it is a synthesizing process.

[0029]A nitratesulfateacetateetc. can be used for the salt which uses M1 used as M1 source as a positive ion in the above-mentioned precipitation process. What is necessary is to mix them and just to use in setting M1 to Fe for manganese nitrate manganese sulfate manganese acetateetc. and setting M1 to Mn and Fe for iron nitrate ferrous sulfate iron acetateetc. when specifically setting M1 to Mn. What is necessary is just to mix Mn salt and Fe salt at a rate according to the presentation rate of Mn and Fe in the alkaline metal multiple oxide to generate when setting M1 to Mn and Fe.

[0030]When replacing a part of site of M1 by M2 M2 salt-water solution made to dissolve the salt which uses M2 as a positive ion in water is mixed. In that case the salt which uses M2 used as M2 source as a positive ion like the salt which uses M1 used as M1 source as a positive ion can also use a nitratesulfateacetateetc.

[0031]It is more desirable for any salt of the salt which uses as a positive ion the salt and the above M2 which use the above M1 as a positive ion to be a nitrate. When a nitrate is used while it is strong acid desirable for a neutralization reaction it is because the advantage that ion does not remain is in output.

[0032]When replacing a part of site of M1 by M2 the mixture ratio of M1 salt-water solution and M2 salt-water solution According to presentation  $A_zM_{1-y}M_{2,y}O_2$  and  $nH_2O$  of the alkaline metal multiple oxide made profitably like the mole ratio of M1 and M2 should just be mixed so that it may become  $1-y:y$ . As for the concentration of M1 salt-water solution and M2 salt-water solution it is desirable that it is 0.2-5M. This is because there are few precipitation amounts and generating of oxygen may increase in the case of below 0.2M and it may be accompanied by danger when exceeding 5M.

[0033]The alkali metal hydroxide AOH is used as a source of an alkaline

metal. And  $H_2O_2$  solution is used as a solvent in which AOH is dissolved in order to oxidize water-soluble  $M1^{2+}$  to insoluble  $M1^{3+}$ . As for the concentration of this  $H_2O_2$  solution it is desirable to consider it as concentration which brings a result which considered the safety of the reaction dissolved AOH and was used as alkali-metal-hydroxide  $H_2O_2$  solution to 1 - 10wt%. As for the concentration of AOH dissolved in  $H_2O_2$  solution in order to perform a uniform reaction it is desirable that it is 0.2-5M.

[0034] In an alkaline metal multiple oxide synthesizing process If the point that the material which has them can be obtained is taken into consideration [ much crystallinity to alkali metal content ] [ good crystallinity and ] It is desirable to compound the lithium multiple oxide expressed with empirical formula  $Li_zM1_{1-y}M2_yO_2$  which sets an alkaline metal to  $Li$  or  $Li_zM1_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$ . In that case what is necessary is just to deposit the lithium multiple oxide expressed with  $Li_zM1_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$  in this precipitation process using  $LiOH$  in alkali metal hydroxide. In the case where the advantage of being cheap is taken into consideration although alkali content decreases a little It is desirable to compound the sodium multiple oxide expressed with empirical formula  $Na_zM1_{1-y}M2_yO_2$  which sets an alkaline metal to  $Na$  or  $Na_zM1_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$ . In this case what is necessary is just to deposit the lithium multiple oxide expressed with  $Na_zM1_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$  using  $NaOH$  in alkali metal hydroxide.

[0035] The mixing ratio of  $M1$  salt-water solution and  $M2$  salt-water solution in this precipitation process and alkali-metal-hydroxide  $H_2O_2$  solution is changed according to presentation  $A_zM1_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$  of the alkaline metal multiple oxide made profitably like. However it is desirable for :  $(M1+M2)$  A to make it mix so that 1:3-1:10 may become comparatively by a mole ratio. It is because a part of Mn may oxidize to tetravalence and  $Li_2MnO_3$  may carry out a byproduct when the subphase of  $MnO_2$  may be generated when separating from the above-mentioned optimum range exceeding 1:3 and separating from the above-mentioned optimum range exceeding 1:10. Crystallinity is good and if the point of being easy to obtain the thing of a single phase is taken into consideration it is more desirable to mix so that :  $(M1+M2)$  A may become about 1:5 by a mole ratio. Incidentally when mixing with the mixing ratio of the above-mentioned optimum range and the lithium multiple oxide set in general to  $0.4 \leq z \leq 0.7$  when setting alkaline metal A to Li sets alkaline metal A to Na the sodium multiple oxide set in general to  $0.2 \leq z \leq 0.4$  deposits.

[0036] In this precipitation process it carries out by mixing uniformly  $M1$

salt-water solutionM2 salt-water solution mixed if neededand alkali-metal-hydroxide  $H_2O_2$  solution. The mixed method in particular is not limited. As for mixingit is desirable to carry out stirringin order to secure mixed homogeneity. The method in particular of stirring is not limited and should just follow the publicly known method of making the usual solution stir. Since the reaction temperature for producing a deposit reaction says that it is accompanied by an exoergic reactionit is desirable to carry out at 10-30 \*\*. What is necessary is just to perform the reaction for 1 to 30 minutesand it becomes a comparatively quick process.

[0037]When the alkaline metal multiple oxide which replaced a part of site of M1 by M2 is compoundedNot only in the mode which mixes three solution of M1 salt-water solutionM2 salt-water solutionand alkali-metal-hydroxide  $H_2O_2$  solution at onceIt is good in \*\*\*\*\* which prepares beforehand the solution in which M1 salt and M2 salt were dissolvedand mixes this solution and alkali-metal-hydroxide  $H_2O_2$  solution.

Thereforemixing of the solution in this precipitation process means that the thing of this mode is also included.

[0038]The alkaline metal multiple oxide which deposited in this precipitation process is obtained as a sediment in the above-mentioned mixed solution. Thereforewhen it is going to manufacture empirical formula  $Mg_xM1_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$  which contains the water of hydration as a final productWhat is necessary is to dry rinsingfiltrationand if needed and just to present the magnesium multiple oxide synthesizing process which is a next process with the alkaline metal multiple oxide expressed with  $A_zM1_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$  obtained as a sediment.

[0039]Actuallythe alkaline metal multiple oxide which deposited in the above-mentioned precipitation process is expressed with empirical formula  $A_zM1_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$  ( $n$  is 0.4-0.6)and contains the water of hydration. When compounding the alkaline metal multiple oxide expressed with empirical formula  $A_zM1_{1-y}M2_yO_2$  which does not contain the water of hydrationan alkaline metal multiple oxide synthesizing processIt is desirable to consider it as the process of including the hydrothermal process ripened at the temperature of not less than 70 \*\* in the mixed solution after the above-mentioned precipitation process and a deposit. That iswhat is necessary is just to perform after a deposit what is called aging of holding to the temperature of a prescribed range as it is.

[0040]It shall be not less than 70 \*\* the case below 70 \*\* because an aging reaction does not advancethe temperaturei.e. the maturing temperatureto hold. When maturing temperature exceeds 120 \*\*the alkaline

metal multiple oxide etc. which are expressed with empirical formula  $A_2MnO_3$  carry out a byproduct. Thereforeas for maturing temperaturein the meaning of compounding the alkaline metal multiple oxide which consists of an approximately single phase of the layer structureit is desirable that it is 120 \*\* or less.

[0041]The time to ripen should just be time to be able to complete an aging reaction thoroughlyand what is necessary is just to usually perform it for 6 hours or morealthough it becomes that which changes with conditionssuch as maturing temperature. As for after ending reaction ripingsince it leads to extending the whole alkaline metal multiple oxide synthesizing processit is desirable to consider it as the shortest possible time.

[0042]Aging puts the mixed solution which passed through the above-mentioned precipitation process into a predetermined container concretefor exampleand by [ which should just carry out predetermined time maintenance and water-cools after that with prescribed temperature ] depending especially or cooling slowly within the containerafter making it lower even near a room temperatureas it is taken outit can be performed. Howeverthat evaporation of this solution should be preventedsince evaporation of the mixed solution itself will pose a problem if maturing temperature will be near 100 \*\* or not less than 100 \*\*to become not less than 100 \*\* with a dephlegmator etc.near 100 \*\*an autoclave container etc. need to perform under application of pressure. As for maturing temperatureif it carries out from a viewpoint that a simpler device performs the aging processit is desirable to consider it as the not less than 70 \*\* range of 90 \*\* or less.

[0043]The crystallinity is improved while the alkaline metal multiple oxide obtained in this hydrothermal process is expressed with empirical formula  $A_zM_{1-y}M_{2-y}O_2$  from which the water of hydration was removed. The value of z in an empirical formula also changes. If an example of the value change of concrete z is shownwhen the value of z in the empirical formula of the alkaline metal multiple oxide containing the water of hydration obtained by the above-mentioned precipitation process will be  $0.3 \leq z \leq 0.7$  In the alkaline metal multiple oxide which passed through this hydrothermal process performed on the maturing temperature of 80 \*\*and the conditions of maturing time 12 hoursit is about set to  $z >= 0.9$ . Depending on conditionsthe atom of alkaline metal A may invade into the above-mentioned M one layer. In that casel can be exceeded although the values of z are some. In such a casethereforealkaline metal A equivalent to the quantity exceeding 1 is considered to become the inescapable impurity mentioned aboveand is interpreted such.

[0044]Also in this hydrothermal process the alkaline metal multiple oxide which does not contain the water of hydration is obtained as a sediment. Therefore what is necessary is to dry rinsing filtration and if needed and just to present the magnesium multiple oxide synthesizing process which is a next process.

[0045]As mentioned above the above-mentioned alkaline metal multiple oxide synthesizing process of a mode including the hydrothermal process performed a precipitation process and if needed unlike the synthesizing method by the reaction of a solid-liquid interphase by being compounded by the solution reaction sufficient mixing of a source material is secured and it becomes a process which can compound the alkaline metal multiple oxide multiple oxide of the layer structure excellent in the homogeneity and the crystallinity of a presentation simple. When adopting the above-mentioned hydrothermal process of removing the water of hydration the crystallinity of the alkaline metal multiple oxide compounded will become higher. Furthermore since [which is different in calcination etc.] it is processing of the degree of low temperature comparatively this hydrothermal process does not need the energy of a like when carrying out heating at high temperature. Therefore even if it is a case where a hydrothermal process is adopted this alkaline metal multiple oxide synthesizing process turns into a synthesizing process with a cheap manufacturing cost whose fuel consumption is small.

[0046]Set the second alkaline metal multiple oxide synthesizing process center element M1 to Mn and (ii) Empirical formula  $Mg_xMn_{1-y}M2_yO_2$  or  $Mg_xMn_{1-y}M2_yO$ . . Are a case where the magnesium multiple oxide expressed with  $2^2$  and  $nH_2O$  is manufactured and as a precursor to alkaline metal A at least Li. Included empirical formula  $Li_{1-b}A'_bM1_{1-y}M2_yO_2$  or  $Li_{1-b}A'_bM1_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$  (at least one sort chosen from the alkaline metal excluding [A'] Li;.) When it is expressed with  $0 < b < 1$  and compounds an alkaline metal multiple oxide the process of the following mode can be adopted as an alkaline metal multiple oxide synthesizing process.

[0047]The solution adjusting process which the process mixes  $A'MnO_4$  solution and Li compound and adjusts a mixed water solution the hydrothermal process of generating the alkaline metal multiple oxide which heats said mixed water solution and is expressed with empirical formula  $Li_{1-b}A'_bM1_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$  -- \*\*\*\* -- it is a synthesizing process. Like the alkaline metal multiple oxide synthesizing process of the above first since a reaction called the deposit and aging from solution is used sufficient mixing of a source material is secured and the alkaline metal multiple oxide of the layer structure excellent in the homogeneity and the crystallinity of a presentation can be compounded simple. Since

[ which is different in calcination etc. ] it is processing of the degree of low temperature comparatively a hydrothermal process turns into a synthesizing process with a cheap manufacturing cost similarly.

[0048]A solution adjusting process Li compound used as the A'MnO<sub>4</sub> solution used as manganese and the source of an alkaline metal and a lithium source It is a process mixed in the quantity according to the composition ratio of Li<sub>1-b</sub>A'<sub>b</sub>M1<sub>1-y</sub>M2<sub>y</sub>O<sub>2</sub> or Li/A' of Li<sub>1-b</sub>A'<sub>b</sub>M1<sub>1-y</sub>M2<sub>y</sub>O<sub>2</sub> and nH<sub>2</sub>O made profitably like. That is what is necessary is just to let both mixing ratio be the rate that Li in Li compound and A' in A'MnO<sub>4</sub> become 1-b:b by a mole ratio.

[0049]Since the reaction of Li compound and A'MnO<sub>4</sub> is performed in solution as for Li compound it is preferred that it is water solubility and it is desirable to make it mix as solution. As a water-soluble lithium compound LiClLiOH LiNO<sub>3</sub> lithium acetate butanoic acid lithium lithium oxalate lithium citrate etc. can be used for example. as for the concentration of A'MnO<sub>4</sub> solution it is desirable that it is about 0.1M-0.3M and as for the concentration of the Li compound solution when mixing Li compound as solution it is desirable to consider it as about 0.1M-5M.

[0050]A hydrothermal process is a process which the above-mentioned mixed water solution is heated to prescribed temperature and the above-mentioned alkaline metal multiple oxide is deposited out of solution and is generated. It is desirable to carry out by applying for a long time at 120-250 \*\* under saturation water vapor pressure. Since the cost concerning a reaction etc. will go up if the reaction of A'MnO<sub>4</sub> and Li compound does not progress at less than 120 \*\* but cooking temperature exceeds 250 \*\* it is not desirable. It is good more desirably to consider it as 200 \*\* or less. In order to avoid evaporation of solution it is desirable to use devices such as autoclave.

[0051]The generated alkaline metal multiple oxide is generated as a sediment in a reaction vessel. What is necessary is to dry rinsing filtration and if needed and just to present a next process with this sediment. Only by mixing the easy solution raw material of handling and making one moderate step reaction near 200 \*\* cause a uniform multiple oxide is obtained and this synthesizing method which passes through such a process is a very simple and practical synthesizing method.

[0052]The alkaline metal multiple oxide which completed the hydrothermal process and was compounded is expressed with empirical formula Li<sub>1-b</sub>A'<sub>b</sub>M1<sub>1-y</sub>M2<sub>y</sub>O<sub>2</sub> and nH<sub>2</sub>O (n is 0.4-0.6) including the water of hydration. As mentioned above in order to improve crystallinity more it is more desirable to remove the water of hydration. The method in particular of

water-of-hydration removal is not limited. When the alkaline metal multiple oxide expressed with empirical formula  $Li_{1-b}A'_bM1_{1-y}M2_yO_2$  which does not contain the water of hydration is compoundedFor examplean alkaline metal multiple oxide synthesizing processIt can be considered as the process that heating \*\*\*\*\* which heats the alkaline metal multiple oxide expressed with empirical formula  $Li_{1-b}A'_bM1_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$  generated at the hydrothermal processand removes the water of hydration is includedafter the above-mentioned hydrothermal process.

[0053]When performing this heating dehydration processit is preferred to be carried out at the temperature of 100–250 \*\*. It is for the crystal structure of double alkaline metal \*\*\*\*\* which will be obtained if it becomes imperfect in less than 100 \*\* drying the cooking temperature for drying and it exceeds 250 \*\* to produce the fault of transferring to Spinel structure from the shape of a layer. As for a dehydration processit is preferred to be carried out in atmospheric air. When this dehydration process is made under decompressionit is because a crystal may be returned.

[0054](b) A magnesium multiple oxide synthesizing process magnesium multiple oxide synthesizing process is a process of carrying out ionic exchange of the above-mentioned alkaline metal multiple oxide obtained by the above-mentioned alkaline metal multiple oxide synthesizing process in Mg salt water solutionand compounding a magnesium multiple oxide. That isit is the process of carrying out ionic exchange of the alkaline metal in the alkaline metal multiple oxide which is a precursor to magnesiumand compounding the magnesium multiple oxide which is a final product.

[0055]A magnesium chloridea magnesium nitratemagnesium sulfateetc. can be used for Mg salt used as the solute of Mg salt water solution used at this process. If the point that Mn under crystal may be eluted in acid salt is taken into consideration also in thisit is desirable to use a magnesium chloride ( $MgCl_2$ ).

[0056]As for the concentration of Mg salt water solutionit is desirable to consider it as about 1–5M. since the balance with the alkaline metals A and Mg does not incline toward the Mg side by the case of less than 1M in this optimum range as compared with \*\*ionic exchange becomes insufficient. In the case where 5M is exceeded in view of this although the higher one of that concentration is more desirable in the above-mentioned optimum rangealthough the reason is unknownit is because a crystal may dissolve.

[0057]What is necessary is not to limit the concrete method in particular of this processtothrow in the above-mentioned alkaline metal

multiple oxide in the predetermined container containing the above-mentioned Mg salt water solution for exampleto make it distributeto be prescribed temperatureand just to perform ionic exchange among predetermined timesstirring.

[0058]As for the input of an alkaline metal multiple oxideit is desirable for A in an alkaline metal multiple oxide to consider it as the quantity set to Mg:A=10:1 - 100:1 by a mole ratio to Mg in Mg salt water solution. If it compares with the input of this optimum rangewhen there are too many alkaline metal multiple oxidesthe reason is unknownbut a possibility that a crystal will dissolve arisesand when there are too few alkaline metal multiple oxidesa possibility that the phase in which ionic exchange does not advance thoroughly but A remains exists arises.

[0059]As for the reaction temperature in the case of performing ionic exchangeit is desirable to consider it as 20-50 \*\*. To the temperature of this optimum rangewhen reaction temperature is too hight becomes easy to dissolve a crystaland when reaction temperature is too lowit becomes difficult to carry out ionic exchange. As for reaction timeit is still more desirable to consider it as 6 hours or more. Ionic exchange becomes insufficient when reaction time is too short. As for lengthening reaction time not muchif the point of only lengthening time of this process itself in vainand securing a quick process is taken into considerationshortening as much as possible is [ reaction time ] desirable. Specificallyit is desirable to carry out for about 6 to 24 hours.

[0060]The magnesium multiple oxide pass this processIn the case of what is expressed with empirical formula  $A_zM1_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$  in which the alkaline metal multiple oxide made to react contains the water of hydrationIt becomes what is expressed with empirical formula  $Mg_xM1_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$  containing the water of hydrationIn the case of what is expressed with empirical formula  $A_zM1_{1-y}M2_yO_2$  in which the alkaline metal multiple oxide made to react does not contain the water of hydrationit is expressed with empirical formula  $Mg_xM1_{1-y}M2_yO_2$  which does not contain the water of hydration.

[0061]Empirical formula  $A_zM1_{1-y}M2_yO_2$  or  $A_zM1$  of an alkaline metal multiple oxide which is a precursor. .<sub>1-</sub> with the value of z in  $M2_yO_2$  and  $nH_2O$ . empirical formula  $Mg_xM1_{1-y}M2_yO_2$  of the magnesium multiple oxide which is a final productor  $Mg_x$  -- the relation with the value of x in  $M1_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$ Since A and Mg exchange for abbreviated completeness by the ionic exchange in this process under proper conditionsit is set to  $x**(1/2)$  z.  
[0062]empirical formula  $Mg_xM1_{1-y}M2_yO_2$  of the magnesium multiple oxide

which is a final productor  $Mg_x$ when considering it as the thing of a request of the value of  $x$  in  $M1_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$ that isin considering it as the thing of a request of the abundance of Mg in a magnesium multiple oxide. empirical formula  $A_zM1_{1-y}M2_yO_2$  of the alkaline metal multiple oxide which is a precursoror  $A_z$  -- what is necessary is just to control the value of  $z$  in  $M1_{1-y}M2_yO_2$  and  $nH_2O$ i.e. the abundance of alkaline metal A What is necessary is to choose proper conditions and just to perform the above-mentioned alkaline metal multiple oxide synthesizing processin order to control the value of  $z$ .

[0063]The magnesium multiple oxide pass this process has a crystal which has the layer structure which was mentioned aboveand turns into a magnesium multiple oxide in which the occlusion and desorption of reversible magnesium are possible by an electrochemical means. Since this process is a very simple process of carrying out stirring maintenance under the temperature near a room temperature or a room temperatureand in solutionit becomes simple [ the manufacturing method of the magnesium multiple oxide of this invention itself ]. Since the magnesium multiple oxide pass this process exists powdered in solutionit performs the process of rinsingfiltrationand desiccation continuouslyand should just use it as the positive-active-material material for magnesium rechargeable batteries.

(3) The magnesium rechargeable battery of magnesium rechargeable battery this invention is a magnesium rechargeable battery which uses the magnesium multiple oxide of above-mentioned this invention as positive active materialand is a rocking chair type rechargeable battery which uses magnesium as a career. Let the composition be an anode which uses the above-mentioned magnesium multiple oxide as an active materiala negative electrodeand an electrolysis solution and an important point component.

[0064](a) An anode anode mixes a conducting material and a binder to the powdery part of the above-mentioned magnesium multiple oxide used as positive active materialadjusts paste state anode laminated woodfor examplecan carry out coating of this anode laminated wood to the collector surface made from a metallic foiland can form it in it.

[0065]A conducting material is for securing the electrical conductivity of an anodeand what mixed one sort of carbon substance powdery partssuch as carbon blackacetylene blackand black leador two sorts or more can be used for it. The binder can play the role which ties an active material particle and conducting material particlesand thermoplasticssuch as fluorine-containing resinsuch as Teflon (registered trademark)polytetrafluoroethylenepolyvinylidene fluorideand fluorocarbon

rubberpolypropyleneand polyethylenecan be used for it. The anode laminated wood can add a solvent for the purposesuch as viscosity controlfor convenience' sake at the time of coatingcan also be adjustedand can use organic solventssuch as N-methyl-2-pyrrolidonefor the solvent in that case. As for a charge collectorit is desirable to receive like an anode reaction and to use a stable substance electrochemicallyfor examplealuminum etc. can be used for it.

[0066]According to the shape etc. of the cell which is a sheet shaped and to which it is supposed that it is going to produce this sheet shaped anode although it becomesthe anode formed by carrying out coating to the charge collector made from a metallic foil can be variously made into thicknessand can be made into the thing of various sizes by decision or other means. If neededit may pressurize by the press or other means in order to raise the density of anode laminated wood.

[0067] (b) The active material in particular that constitutes the negative electrode made to counter a negative-electrode anode does not limit the kind. Occlusion (deposit) and desorption are reversibly possible in magnesiumand the reaction potential should be just lower than the reaction potential of the magnesium multiple oxide used as the above-mentioned positive active material. Reaction potential is low enough and it is desirable for metal magnesium and a Magnesium alloy to be mentioned and to use these metal magnesium and a Magnesium alloy as negative electrode active material with the magnesium rechargeable battery of this invention as a substance which has sufficient reversible occlusion (deposit) and desorption ability. Specifically as a Magnesium alloya Mg-aluminum system alloya Mg-Zn system alloya Mg-Mn system alloyetc. can be used.

[0068]For examplefabricate \*\*\*\*\*such as metal magnesiumin foil form or tabular shapeconsider it as a negative electrodeit is made to counter with the above-mentioned anodeand what is necessary is just to constitute a cellwhen using metal magnesium or a Magnesium alloy as negative electrode active material.

[0069] (c) An electrolysis solution electrolysis solution is a fluid which contains magnesium used as a career by an ionic stateand dissolves magnesium salt used as a supporting electrolyte in a solvent. In the magnesium rechargeable battery of this inventionall of a drainage system electrolysis solution that used the nonaqueous electrolyte and water using an organic solvent for the solvent can constitute a cell.

[0070]When considering it as a nonaqueous electrolyteit appears in magnesium salt used as a supporting electrolyte to use  $Mg(BF_4)_2$ ,  $Mg(PF_6)_2$ ,  $Mg(ClO_4)_2$ ,  $Mg(CF_3SO_3)_2$ ,  $Mg(AsF_6)_2$ ,etc. An aprotic system organic solvent can

be used for an organic solvent. For example the mixed solvent which consists of one sort such as cyclic carbonate chain carbonate cyclic ester cyclic ether or chain ether or two sorts or more can be used. As illustration of cyclic carbonate ethylene carbonate propylene carbonate Butylene carbonate vinylene carbonate etc. as illustration of chain carbonate Dimethyl carbonate Diethyl carbonate methyl ethyl carbonate etc. as illustration of cyclic ester A gamma butyrolactone A tetrahydrofuran 2-methyltetrahydrofuran etc. are mentioned as illustration of cyclic ether and a gamma valerolactone etc. are mentioned for dimethoxyethane ethylene glycol dimethyl ether etc. as illustration of chain ether respectively. Using any one sort in these things independently can also mix two or more sorts and it can also be used. As for the supporting electrolyte concentration in nonaqueous electrolyte it is desirable to be referred to as 0.8-1.5M.

[0071] When considering it as a drainage system electrolysis solution  $Mg(OH)_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $Mg(NO_3)_2$  etc. can be used for magnesium salt used as a supporting electrolyte. In the negative electrode which uses metal magnesium or a Magnesium alloy as negative electrode active materials since it has the advantage that degradation (oxidation) of the negative electrode can be prevented it is more desirable also in the above-mentioned supporting electrolyte to use  $Mg(OH)_2$ . Since it says that the supporting electrolyte concentration can make electric conductivity of an electrolysis solution high in the case of a drainage system electrolysis solution it is desirable to consider it as saturated concentration or the concentration near it.

[0072] A magnesium rechargeable battery has a merit using a nonaqueous electrolyte in the ability to attain the cell voltage exceeding the decomposition potential of water and it serves as a magnesium rechargeable battery with high power density. When harnessing this merit is taken into consideration in the magnesium rechargeable battery of this invention it is desirable to use a nonaqueous electrolyte. What incidentally uses a drainage system electrolysis solution in the case of the magnesium rechargeable battery which used metal lithium for the negative electrode -- about -- about [ 1.1V - ] -- what uses a nonaqueous electrolyte to charge and discharge being possible among 1.6V -- about -- about [ 1.1V - ] -- charge and discharge are possible among 3.0V.

[0073] The merit using a drainage system electrolysis solution is the safety. That is since the organic solvent is not used even when the temperature of a magnesium rechargeable battery rises for example by causes such as a surcharge there is little danger such as outbreak of fire.

Therefore if it is when it constitutes the magnesium rechargeable battery which thought safety as important it is desirable to use a nonaqueous electrolyte in the magnesium rechargeable battery of this invention.

[0074] (d) The magnesium rechargeable battery of this invention such as other components makes the above-mentioned anode and the above-mentioned negative electrode counterforms an electrode body and this electrode body is inserted in a cell case with an electrolysis solution and it should just produce it. When making an anode and a negative electrode counter a separator is fastened among both. When it is a drainage system electrolysis solution to use thin fine porous membranes such as polyethylene and polypropylene a nonwoven fabric paper etc. in separating an anode and a negative electrode holding an electrolysis solution and using a nonaqueous electrolyte a nonwoven fabric paper etc. can be used for a separator.

[0075] The magnesium rechargeable battery in particular of this invention cannot limit the shape a size etc. and can make them various things such as cylindrical a lamination type a coin type and a card shape. A proper thing should just be used for a cell case according to the shape etc. of the cell which it is going to produce. It may be a thing of the form that may provide a positive electrode outside terminal and a negative-electrode external terminal in a cell case and some cell cases serve both as a positive electrode outside terminal and a negative-electrode external terminal to it. Even if it is a case where which shape or form etc. are adopted the above-mentioned electrode body is stored to a cell case. The between to a positive electrode outside terminal and a negative-electrode external terminal is electrically connected from an anode and a negative electrode respectively an electrolysis solution is poured in and a cell case is sealed a fuel cell subsystem is isolated with the exterior and a magnesium rechargeable battery is completed.

[0076] At least some cell cases are formed with metal magnesium or a Magnesium alloy and the magnesium rechargeable battery of this invention can also be carried out in the mode in which the portion of a cell case serves as a negative electrode when adopting metal magnesium and a Magnesium alloy as negative electrode active material. Since especially metal lithium is activity very much among the air in the air containing moisture if it is in a lithium secondary battery the mode in which such a cell case serves as a negative electrode is accompanied by danger. On the other hand even if it is a case where metal magnesium etc. constitute a cell case from the magnesium rechargeable battery of this invention since most metal magnesium is inertness in the air it is safe. Therefore the weight of a cell is reduced and the magnesium rechargeable

battery of this invention of a mode with which a cell case serves as a negative electrode turns into a magnesium rechargeable battery excellent in an energy densitypower densityetc.

(4) Although the embodiment of the magnesium multiple oxide for magnesium rechargeable battery positive active material of this inventionits manufacturing methodand the magnesium rechargeable battery using it was described aboveThe embodiment mentioned above is only one embodimentand the magnesium multiple oxide for magnesium rechargeable battery positive active material of this inventionits manufacturing methodand the magnesium rechargeable battery using itIt can carry out with various gestalten which performed various change and improvement based on the knowledge of persons skilled in the art including the above-mentioned embodiment.

[0077]

[Example]The rechargeable battery was evaluated by manufacturing the magnesium multiple oxide of this invention based on the above-mentioned embodimentproducing the magnesium rechargeable battery of this invention based on the above-mentioned embodiment which used it for positive active materialand doing a charge and discharge test on the rechargeable battery further. The magnesium multiple oxide of this invention of other kinds was also manufacturedand examination from various angles was performed. The experiment conducted on below is indicated.

(1) In order to obtain the magnesium multiple oxide of the layer structure expressed with manufacture of an experiment 1(a) magnesium multiple oxideand its analysis / observation empirical formula  $Mg_xMn_{0.9}aluminum_{0.1}O_2$ . It manufactured by the method of the following including the lithium multiple oxide synthesizing process which consists of a precipitation process according to the above-mentioned embodimentand a hydrothermal processsand a magnesium multiple oxide synthesizing process.

[0078]In a precipitation process $Mn(NO_3)_2$  solution 27mL of the concentration of 1M and aluminum( $NO_3$ )<sub>2</sub> solution 3mL of the concentration of 1M are mixedThe LiOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution which mixed LiOH solution 150mL of the concentration of 1M and 30wt% of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution 15mL is mixed at a stretchunder the temperature of 25 \*\*it was made to react to this mixed solution for 10 minutesand the sediment was deposited in it. This sediment has checked that it was a lithium multiple oxide expressed with empirical formula  $Li_{0.5}Mn_{0.9}aluminum_{0.1}O_2$  and 0.45H<sub>2</sub>O as a result of the component analysis.

[0079]Subsequentlythis sediment was put into the container which lined of Teflon the whole mixed water solution after reactingand the

hydrothermal process of riping for 15 hours was performed under the temperature of 80 \*\*. The sediment was rinsed filtered and dried after the hydrothermal process. This obtained powder was a lithium multiple oxide expressed with empirical formula  $\text{LiMn}_{0.9}\text{aluminum}_{0.1}\text{O}_2$  from which the water of hydration was removed as a result of a component analysis.

[0080]The XRD pattern obtained in the scanning electron microscope (SEM) photograph of this lithium multiple oxide as a result of X-ray diffraction analysis by drawing 1 and the powder method using CuK alpha rays is shown in drawing 2 respectively. Incidentally drawing 1 is 200000 times as many SEM photographs.

[0081]It could check that the obtained lithium multiple oxide was powder which consists of an abbreviated hexagon-head tabular crystal grain childandas for the particle has checked on the average that the diagonal length of a hexagon-head side was about 70 nm and thickness was about 5 nm on an average so that each photograph of drawing 1 might show. It has checked that the crystal structure of this lithium multiple oxide was the stratified halite structure belonging to a hexagonal system by analyzing the XRD pattern of drawing 2.

[0082]The magnesium multiple oxide synthesizing process was presented with the stratified halite structure lithium multiple oxide expressed with this empirical formula  $\text{LiMn}_{0.9}\text{aluminum}_{0.1}\text{O}_2$ . Supply 2 g of the above-mentioned lithium multiple oxide in  $\text{MgCl}_2$  solution 200mL of the concentration of 5M and it is made to distribute and it is a room temperature (25 \*\*) and this synthesizing process is made to stir for 10 hours and performs ionic exchange. The magnesium multiple oxide obtained by this synthesizing process is expressed with empirical formula  $\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{0.9}\text{aluminum}_{0.1}\text{O}_2$  as a result of a component analysis.

[0083]The XRD pattern obtained in the SEM photograph of this magnesium multiple oxide as a result of X-ray diffraction analysis by drawing 3 and the powder method using CuK alpha rays is shown in drawing 4 respectively. Incidentally drawing 3 is 200000 times as many SEM photographs.

[0084]It could check that the obtained magnesium multiple oxide was powder which consists of an abbreviated hexagon-head tabular crystal grain childandas for the particle has checked on the average that the diagonal length of a hexagon-head side was about 70 nm and thickness was about 5 nm on an average so that each photograph of drawing 3 might show. As compared with the photograph of drawing 1 in which the lithium multiple oxide which is the precursor mentioned above is shown the basic skeleton in a crystal structure may be considered to be maintained so that clearly. By analyzing the XRD pattern of drawing 4 it has checked

that the crystal structure of this magnesium multiple oxide was the layer structure belonging to a hexagonal system. By comparing with the XRD pattern of the lithium multiple oxide shown in drawing 3 shows that the basic skeleton in a crystal structure is maintained.

[0085]The diffraction peak according to the field (003) of each multiple oxide crystal in near 2 theta= 18 degree (an angle of diffraction is set to theta it is the same as that of the following) in both the XRD pattern of drawing 2 and the XRD pattern of drawing 4 exists. As a result of analysis spacing  $d_{(003)}$  of the field (003) of the lithium multiple oxide which is a precursor was 4.70A and spacing  $d_{(003)}$  of the field (003) of this magnesium multiple oxide was 4.75A. therefore the lithium multiple oxide of the grating constant (Li layer (Mg layer)-0 layer-Mn layer-0 layers are 3 times of the repeated length) of c shaft orientations is 14.1A -- it will receive and a magnesium multiple oxide will be 14.3 A. This is that Li which exists in Li layer of a lithium multiple oxide replaces bulky (the diameter of an atom is large) Mg atom by ionic exchange and it means that the magnesium multiple oxide of the layer structure in which a Mg-layer-0 layer-Mn layer-0 layer is repeated is compounded maintaining a basic skeleton.

[0086](b) The magnesium rechargeable battery which used the production magnesium multiple oxide of the magnesium rechargeable battery for positive active material was produced. An anode to 70 weight sections of the above-mentioned magnesium multiple oxide which are expressed with empirical formula  $Mg_{0.5}Mn_{0.9}$  aluminum<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> and have the layer structure. Mix Ketchen black as a conducting material mix five weight sections of Teflons as 25 weight sections and a binder and anode laminated wood is adjusted. The sheet which carries out pressing of this anode laminated wood to the surface of a 22-micrometer-thick aluminium foil charge collector and in which the thickness of anode laminated wood is set to 50 micrometers was produced. It is ranked second and the disk type thing which pierced this sheet in diameter phi of 15 mm was produced.

[0087]Metal magnesium was used for the negative electrode made to counter the above-mentioned anode. Metal magnesium produced the thing with 0.1 mm [ in thickness ] and a diameter [ phi ] of 15 mm. The 100-micrometer-thick nonwoven fabric was used for the separator fastened between the above-mentioned anode and a negative electrode. After incorporating the above-mentioned anode the negative electrode and the separator and impregnating with an electrolysis solution the magnesium rechargeable battery sealed this cell case in the coin type cell case (2016 type) and it was made to complete it. The Mg(OH)<sub>2</sub> solution of the saturated concentration which is a drainage system electrolysis solution

was used for the electrolysis solution.

[0088] (c) The charge and discharge test was done to the evaluation above-mentioned magnesium rechargeable battery of a charge and discharge test and a magnesium rechargeable battery. A charge and discharge test shall charge and rank second by the constant current of current density 0.25 mA/cm<sup>2</sup> to the charge final voltage 1.6V and shall repeat the charging and discharging cycle which discharges by the constant current of current density 0.25 mA/cm<sup>2</sup> to the discharge final voltage 1.1V.

[0089] As a result of this charge and discharge test the charge-and-discharge curve (curve which shows the relation between the voltage between battery contacts and the capacity per positive active material) of 1 cycle eye of the above-mentioned magnesium rechargeable battery and a two-cycle eye is shown in drawing 5. As this charge-and-discharge curve showed charging capacity was [ about 45 mAh/g and the service capacity of 1 cycle eye ] about 55 mAh/g. It is thought that it originates in a certain structural change of the magnesium multiple oxide which is positive active material although the reason which this capacity difference produced is not clear at present. On the other hand in a two-cycle eye charging capacity and service capacity are about 45 mAh/g and most capacity differences do not exist. Although not illustrated the capacity whose 3 cycle eye or subsequent ones is almost equivalent to a two-cycle eye is shown.

[0090] In the rechargeable battery which used the magnesium multiple oxide of this invention for positive active material judging from this result considerable capacity will be concluded if a chargeable and dischargeable rechargeable battery can be constituted reversibly. The magnesium rechargeable battery produced in this experiment is a rocking chair type rechargeable battery completely new type which used magnesium as the career.

(2) A two experiment experiment is related with the magnesium multiple oxide of the layer structure containing the water of hydration which carried out ionic exchange of the precursor of the stratified halite structure alkaline metal multiple oxide containing the water of hydration and compounded it. This magnesium multiple oxide was manufactured by the method of the following including the sodium multiple oxide synthesizing process which performs the precipitation process according to the above-mentioned embodiment and does not perform a hydrothermal process and a magnesium multiple oxide synthesizing process.

[0091] In the precipitation process in a sodium multiple oxide synthesizing process. The NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution which mixed NaOH-aqueous-

solution 150mL of the concentration of 1M and 30wt% of  $H_2O_2$  solution 15mL is mixed at a stretchunder the temperature of 25 \*\*it was made to react to  $Mn(NO_3)_2$  solution 30mL of the concentration of 1M for 10 minutesand the sediment was deposited in it. This sediment has checked that it was a sodium multiple oxide expressed with empirical formula  $Na_{0.3}MnO_2$  and  $0.5H_2O$  as a result of the component analysis.

[0092]Nextthe magnesium multiple oxide synthesizing process was presented with the sodium multiple oxide obtained by the above-mentioned synthesizing process. Supply 2 g of the sodium multiple oxide in  $MgCl_2$  solution 200mL of the concentration of 5Mand it is made to distributeand it is a room temperature (25 \*\*)and this synthesizing process is made to stir for 10 hoursand performs ionic exchange. The magnesium multiple oxide obtained by this synthesizing process is expressed with empirical formula  $Mg_{0.15}MnO_2$  and  $0.5H_2O$  as a result of a component analysis.

[0093]X-ray diffraction analysis by the powder method using CuK alpha rays was conducted to the above-mentioned magnesium multiple oxide which is the above-mentioned sodium multiple oxide and final product which are precursors. Each XRD pattern obtained as a result is shown figure 6. The XRD pattern of the sodium multiple oxide incidentally expressed with empirical formula  $Na_{0.3}MnO_2$  and  $0.5H_2O$  in a figure A "Na type" The XRD pattern of the magnesium multiple oxide expressed with empirical formula  $Mg_{0.15}MnO_2$  and  $0.5H_2O$  is marked as "Mg type"respectively. As a result of analyzing these XRD patternsit can check that any crystal structure of a sodium multiple oxide and a magnesium multiple oxide is the layer structureand it turns out that the basic skeleton in a crystal structure is maintained also by ionic exchange.

[0094]Howeverin the XRD pattern of a sodium multiple oxidethe diffraction peak by a field (003) exists in  $2\theta=9$  degree by the XRD pattern of a magnesium multiple oxide to the diffraction peak by a field (003) existing in  $2\theta=12$  degree. According to analysiss spacing  $d_{(003)}$  of the field (003) of a sodium multiple oxide will be about 7 Å and spacing  $d_{(003)}$  of the field (003) of a magnesium multiple oxide will be about 10 Å. Thereforethe total thickness of four layers which consists of a Na layer (Mg layer)-0 layer-Mn layer-0 layer shows that it becomes thick by ionic exchange.

[0095]This reason is explained using drawing 7. Drawing 7 (a) shows typically the crystal structure of the magnesium multiple oxide in which drawing 7 (b) includes the crystal structure of the sodium multiple oxide containing the water of hydration for the water of hydrationrespectively. In each figurethe layer indicated up and down just like trussed structure is expressing the composite layer which

consists of an O layer-Mn layer-O layer.

[0096]As shown in drawing 7 (a) in the case of the sodium multiple oxide containing the water of hydrationone layer of layers in which the water of hydration and Na are intermingled exist between composite layers. On the other handin the case of the magnesium multiple oxide containing the water of hydrationas shown in drawing 7 (b)between composite layersthe water of hydration serves as a double layerand existsand it exists by the appearance in which the layer which consists of Mg between the layers of those water of hydration was inserted. The difference in this crystal structure originates in the hydrophilic nature of Mg being more expensive compared with an alkaline metal. Thereforeit is considered to be the theory top right that c axial length in a crystal structure is extended by compounding the magnesium multiple oxide which carries out ionic exchange of Na of the sodium multiple oxide containing the water of hydration to Mgand contains the water of hydration.

[0097]The transmission electron microscope (TEM) photograph of the above-mentioned magnesium multiple oxide containing the compound water of hydration is shown in drawing 8. According to this photographthat this magnesium multiple oxide is the layer structure can check easily. The layer observed black in a photograph is a composite layer which consists of an O layer-Mn layer-O layer.

The layers observed white are a double layer of the water of hydrationand a Mg layer which exists between them.

The pitch (the repetition length of a composite layer) of a composite layer is about 10A.

This pitch becomes spacing  $d_{(003)}$  of a field theoretically (003).

In the case of this magnesium multiple oxidethe value of spacing  $d_{(003)}$  obtained from the TEM photograph and the value of spacing  $d_{(003)}$  obtained from the analysis result of the above-mentioned XRD pattern are abbreviated-in agreement.

(3) Are the phenomenon confirmed by the experiment 3 experiment 2and the phenomenon which the composite layer pitch of the magnesium multiple oxide containing the water of hydration compounded by carrying out ionic exchange of the alkaline metal multiple oxide containing the water of hydration elongates is usedThe bottom which experimented that the reaction time of the ionic exchange in the magnesium multiple oxide synthesizing process of the manufacturing method of this invention should be investigated. Hereafterthis experiment is explained.

[0098]Firstit manufactured by the method of the following including the lithium multiple oxide synthesizing process which performs the precipitation process according to the above-mentioned embodimentand a

magnesium multiple oxide synthesizing process in order to obtain the magnesium multiple oxide of the layer structure expressed with empirical formula  $Mg_xMnO_2$ .

[0099] In a precipitation process to  $Mn(NO_3)_2$  solution 30mL of the concentration of 1M. The  $LiOH/H_2O_2$  solution which mixed  $LiOH$  solution 150mL of the concentration of 1M and 30wt% of  $H_2O_2$  solution 15mL is mixed at a stretch under the temperature of 25 \*\* it was made to react for 10 minutes and the sediment was deposited. Subsequently the magnesium multiple oxide synthesizing process was presented with this lithium multiple oxide. Supply 2 g of the above-mentioned lithium multiple oxide in  $MgCl_2$  solution 200mL of the concentration of 5M and it is made to distribute and it is a room temperature (25 \*\*) predetermined carries out reaction-time time stirring and this synthesizing process performs ionic exchange. Four sorts of magnesium multiple oxides which will carry out the above-mentioned predetermined reaction time 1 hour 6 hours 24 hours (for one day) or five days were manufactured.

[0100] X-ray diffraction analysis by the powder method using CuK alpha rays was conducted to the above-mentioned lithium multiple oxide and the four above-mentioned sorts of magnesium multiple oxides. Each XRD pattern obtained as a result is shown figure 9.

[0101] In the XRD pattern of the lithium multiple oxide hung up over the bottom in drawing 9. By the XRD pattern of each magnesium multiple oxide in which the reaction time for ionic exchange differs the diffraction peak by a field (003) exists in  $2\theta=9$  degree to the diffraction peak by a field (003) existing in  $2\theta=12$  degree. However by the XRD pattern of the magnesium multiple oxide which performed ionic exchange of 1 hour published to the 2nd step the diffraction peak is in the state of broadcloth from the bottom and it turns out that ionic exchange is not completed thoroughly. On the other hand by the XRD pattern of the magnesium multiple oxide published to the 3rd step the 4th step and the highest run the quite sharp diffraction peak is obtained from under ionic exchange \*\*\*\*\* of 6 hours or more. It turns out that these magnesium multiple oxides are what has completed most ionic exchange.

[0102] From the result of this experiment the reaction time of the ionic exchange in the magnesium multiple oxide synthesizing process of this invention can check that it is desirable that it is 6 hours or more. In the magnesium multiple oxide and XRD pattern in which the magnesium multiple oxide which incidentally performed ionic exchange exceeding 6 hours performed ionic exchange of 6 hours it is thought practically equal that there is almost no difference in a crystal structure.

[0103]

[Effect of the Invention] The magnesium multiple oxide for magnesium rechargeable battery positive active material of this invention has the layer structure which the crystal structure mentioned above. Such a MANESHIUMU multiple oxide of this invention serves as a good positive-active-material material which reversible occlusion and discharge of magnesium are possible and can constitute the rocking chair type rechargeable battery which used magnesium as the career.

[0104] The manufacturing method of this invention which is a manufacturing method of the above-mentioned magnesium multiple oxide compounds the alkaline metal multiple oxide of the layer structure as a precursor and compounds the magnesium multiple oxide of the layer structure by carrying out ionic exchange of this. Since such a process is very simple the manufacturing method of this invention turns into a simple and cheap manufacturing method. The magnesium multiple oxide of above-mentioned this invention is used for the magnesium rechargeable battery of this invention as positive active material.

The rocking chair type rechargeable battery completely new type which used magnesium as the career is realized.

---

#### DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] In the experiment 1 the SEM photograph of the lithium multiple oxide compounded as a precursor is shown.

[Drawing 2] In the experiment 1 the XRD pattern obtained by the X-ray diffraction analysis conducted to the lithium multiple oxide compounded as a precursor is shown.

[Drawing 3] In the experiment 1 the SEM photograph of the manufactured magnesium multiple oxide is shown.

[Drawing 4] In the experiment 1 the XRD pattern obtained by the X-ray diffraction analysis conducted to the manufactured magnesium multiple oxide is shown.

[Drawing 5] In the experiment 1 the produced charge-and-discharge curve of 1 cycle eye of a magnesium rechargeable battery and a two-cycle eye is shown.

[Drawing 6] In the experiment 2 each XRD pattern obtained by the X-ray diffraction analysis conducted to the magnesium multiple oxide containing the sodium multiple oxide containing the water of hydration compounded as a precursor and the manufactured water of hydration is

shown.

[Drawing 7]The crystal structure of the magnesium multiple oxide containing the crystal structure and the water of hydration of a sodium multiple oxide containing the water of hydration is shown typically respectively.

[Drawing 8]In the experiment 2the TEM photograph of the magnesium multiple oxide containing the manufactured water of hydration is shown.

[Drawing 9]the X-ray diffraction analysis conducted to each magnesium multiple oxide which the reaction time for ionic exchange was changed and was manufactured in the experiment 3 -- each obtained XRD pattern is shown.

---

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-25555

(P2002-25555A)

(43)公開日 平成14年1月25日(2002.1.25)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
H 01 M 4/58		H 01 M 4/58	4 G 0 0 2
C 01 G 45/00		C 01 G 45/00	4 G 0 4 8
	49/00		49/00
H 01 M 4/02		H 01 M 4/02	A 5 H 0 2 9
	10/36		A 5 H 0 5 0
		10/36	Z

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願2000-204205(P2000-204205)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72)発明者 中野 秀之

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 青木 良文

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100081776

弁理士 大川 宏

(22)出願日 平成12年7月5日(2000.7.5)

最終頁に続く

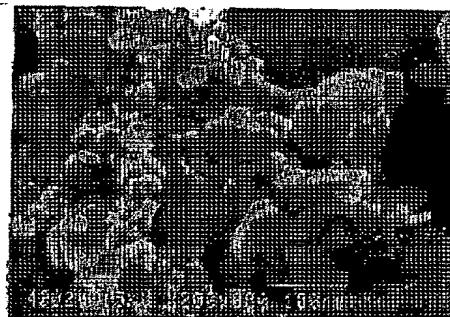
(54)【発明の名称】 マグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物、その製造方法およびそれを用いた  
マグネシウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 マグネシウムを可逆的に吸蔵・脱離可能な活物質材料を提供し、またその活物質材料の製造方法を提供する。マグネシウムをキャリアとした新しいタイプのロッキングシェア型マグネシウム二次電池を提供する。

【解決手段】 その活物質材料は、組成式 $Mg_xM_{1-y}M_{2y}O_2$ または $Mg_xM_{11-y}M_{2y}O_2 \cdot nH_2O$  ( $M$ は $M$ から選ばれる少なくとも1種;  $M_2$ は前記 $M_1$ を除く遷移金属、 $A$ から選ばれる少なくとも1種) で表され、結晶構造が層状構造を有するマグネシウム複合酸化物であり、前駆体である $A_zM_{11-y}M_{2y}O_2$ または $A_zM_{11-y}M_{2y}O_2 \cdot nH_2O$  ( $A$ はアルカリ金属) を合成した後、それらを $Mg$ 塩水溶液中でイオン交換して合成する。その活物質材料を正極活物質に用いて二次電池を構成する。

図面代用写真



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式 $Mg_xM_{1-y}M_{2y}O_2$ または $Mg_xM_{11-y}M_{2y}O_2 \cdot nH_2O$  ( $M_1$ は $Mn$ 、 $Fe$ から選ばれる少なくとも1種;  $M_2$ は前記 $M_1$ を除く遷移金属、 $A_1$ から選ばれる少なくとも1種;  $0 < x \leq 0.5$ ;  $0 \leq y < 0.4$ ;  $n$ は $0.4 \sim 0.6$ ) で表され、結晶構造が層状構造を有するマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物。

【請求項2】 前記 $M_1$ は $Mn$ であり、組成式 $Mg_xM_nM_{1-y}M_{2y}O_2$ または $Mg_xM_nM_{1-y}M_{2y}O_2 \cdot nH_2O$ で表される請求項1に記載のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物。

【請求項3】 前記 $M_2$ は $A_1$ であり、組成式 $Mg_xM_{1-y}A_1yO_2$ または $Mg_xM_{11-y}A_1yO_2 \cdot nH_2O$  ( $y > 0$ ) で表される請求項1に記載のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物。

【請求項4】 水和水を含まず、組成式 $Mg_xM_{11-y}M_yO_2$ で表される請求項1に記載のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物。

【請求項5】 組成式 $Mg_xM_{11-y}M_{2y}O_2$ または $Mg_xM_{11-y}M_{2y}O_2 \cdot nH_2O$  ( $M_1$ は $Mn$ 、 $Fe$ から選ばれる少なくとも1種;  $M_2$ は前記 $M_1$ を除く遷移金属、 $A_1$ から選ばれる少なくとも1種;  $0 < x \leq 0.5$ ;  $0 \leq y < 0.4$ ;  $n$ は $0.4 \sim 0.6$ ) で表され、結晶構造が層状構造を有するマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物の製造方法であって、

組成式 $A_zM_{11-y}M_{2y}O_2$ または $A_zM_{11-y}M_{2y}O_2 \cdot nH_2O$  ( $A$ はアルカリ金属から選ばれる少なくとも1種;  $0 < z \leq 1$ ) で表され、結晶構造が層状構造を有するアルカリ金属複合酸化物を合成するアルカリ金属複合酸化物合成工程と、

前記アルカリ金属複合酸化物を $Mg$ 塩水溶液中でイオン交換して、前記マグネシウム複合酸化物を合成するマグネシウム複合酸化物合成工程とを含んでなるマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物の製造方法。

【請求項6】 前記アルカリ金属複合酸化物合成工程は、前記 $M_1$ を陽イオンとする塩を水に溶解した $M_1$ 塩水溶液と、必要に応じて混合する $M_2$ を陽イオンとする塩を水に溶解した $M_2$ 塩水溶液と、 $AOH$ を $H_2O_2$ 水溶液に溶解したアルカリ金属水酸化物 $H_2O_2$ 水溶液とを混合して混合溶液とし、該混合溶液中に組成式 $A_zM_{11-y}M_{2y}O_2 \cdot nH_2O$ で表される前記アルカリ金属複合酸化物を析出させる析出工程を含んでなる請求項5に記載のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物の製造方法。

【請求項7】 組成式 $Mg_xM_{11-y}M_{2y}O_2$ で表される前記マグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物の製造方法であって、

前記アルカリ金属複合酸化物合成工程は、

前記析出工程後、析出した前記組成式 $A_zM_{11-y}M_{2y}O_2 \cdot nH_2O$ で表されるアルカリ金属複合酸化物を析出後の前記混合溶液中において $70^{\circ}C$ 以上の温度で熟成させ、組成式 $A_zM_{11-y}M_{2y}O_2$ で表される前記アルカリ金属複合酸化物を生成する水熱工程を含んでなる請求項6に記載のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物の製造方法。

【請求項8】 組成式 $Mg_xM_{11-y}M_{2y}O_2$ または $Mg_xM_{11-y}M_{2y}O_2 \cdot nH_2O$  ( $M_1$ は $Mn$ 、 $Fe$ から選ばれる少なくとも1種;  $M_2$ は前記 $M_1$ を除く遷移金属、 $A_1$ から選ばれる少なくとも1種;  $0 < x \leq 0.5$ ;  $0 \leq y < 0.4$ ;  $n$ は $0.4 \sim 0.6$ ) で表され、結晶構造が層状構造を有するマグネシウム複合酸化物を、正極活物質として用いたマグネシウム二次電池。

【請求項9】 支持塩となるマグネシウム塩を水に溶解した水系電解液を含んで構成される請求項8に記載のマグネシウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、マグネシウムをキャリアとするロッキングシェア型のマグネシウム二次電池を構成することのできる正極活物質用マグネシウム複合酸化物、その製造方法、およびそれを正極活物質として構成されるロッキングシェア型のマグネシウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 パソコン、ビデオカメラ、携帯電話等の小型化に伴い、情報関連機器、通信機器の分野では、これらの機器に用いる電源として、リチウム二次電池が実用化され広く普及するに至っている。このリチウム二次電池は、一般に、正極活物質に $LiCoO_2$ リチウム遷移金属複合酸化物を用いた正極と、負極活物質に金属リチウム、炭素材料等を用いた負極と、リチウム塩を支持塩としてこれを有機溶媒に溶解した電解液とから構成されており、充電時には正極から脱離したリチウムが負極に吸収され、逆に放電時には負極から脱離したリチウムが正極に吸収されるという電池反応を繰り返す二次電池である。つまり、リチウムをキャリアとするロッキングシェア型の二次電池である。

【0003】 このリチウム二次電池は、負極活物質として用いる金属リチウムあるいは炭素材料はリチウムとの反応電位が低く、また、電解液に非水系の電解液を利用していることから、作動電圧が高く、高エネルギー密度であるという利点を有し、小型携帯機器用電源として、その用途を急速に拡大している。

【0004】 しかし、リチウム二次電池のキャリアとなるリチウムは極めて活性であり、例えば空気中で水分と反応して燃焼するといった危険性がある。このことは、リチウム二次電池の製造工程において、水分のないドラ

イな環境といった充分な配慮を必要とし、製造コストの増大にもつながっている。そこで、キャリアとなる物質を変更した新しいタイプのロッキングチェア型二次電池が待ち望まれている。

**【0005】**本発明者は、リチウムに代え、マグネシウムをキャリアとしたロッキングチェア型二次電池を模索した。これまで、マグネシウムを用いた電池は、例えば特開平5-225978号公報に示すように、放電のみが可能な一次電池しか存在していない。この理由は、マグネシウムを可逆的に吸収・脱離可能な良好な正極活物質が見出されていないためである。

#### 【0006】

**【発明が解決しようとする課題】**本発明者は、鋭意研究、度重なる実験の結果、一部のマグネシウム複合酸化物がマグネシウムを吸収・脱離可能な正極活物質となり得るとの知見を得た。本発明は、この知見に基づくものであり、マグネシウムをキャリアとした新しい着想のロッキングチェア型二次電池を構成することができる正極活物質材料を提供することを課題とし、また、その簡便な製造方法を提供することを課題とし、さらに、この正極活物質材料を用いて構成したマグネシウム二次電池を提供することを課題としている。

#### 【0007】

**【課題を解決するための手段】**(1) 本発明のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物は、組成式 $M_g_xM11-yM2yO_2$ または $M_g_xM11-yM2yO_2 \cdot nH_2O$  ( $M1$ は $Mn$ 、 $Fe$ から選ばれる少なくとも1種； $M2$ は前記 $M1$ を除く遷移金属、 $A_1$ から選ばれる少なくとも1種； $0 < x \leq 0.5$ ； $0 \leq y < 0.4$ ； $n$ は $0.4 \sim 0.6$ ) で表され、結晶構造が層状構造を有することを特徴とする。

**【0008】**このマグネシウム複合酸化物は、例えばリチウム二次電池用正極活物質として用いられている $L_iCoO_2$ の結晶構造である層状岩塩構造と類似の結晶構造を有する。層状岩塩構造 $L_iCoO_2$ は、六方晶系の結晶構造であり、この結晶構造は、リチウム原子からなる層( $L_i$ 層)－酸素原子からなる層( $O$ 層)－コバルト原子からなる層( $Co$ 層)－酸素原子からなる層( $O$ 層)の順に各層が繰り返し積層された結晶構造である。本発明のマグネシウム複合酸化物は、マグネシウム原子からなる層( $M_g$ 層)－ $O$ 層－ $M1$ 原子からなる( $M2$ が存在する場合は $M2$ 原子を含む、以下同様)層( $M1$ 層)－ $O$ 層の順に各層が繰り返し積層された結晶構造となっており、 $Co$ 層が $M1$ 層に対応し、あたかも $L_i$ 層が $M_g$ 層に置き換わった結晶構造となっている。なお、水和水を含む場合、 $O$ 層－ $M1$ 層－ $O$ 層の3層を複合層と呼ぶ場合において、複合層と複合層との層間に二重の層を形成して存在し、その水和水の層間にマグネシウム層が位置する構造となる。

#### 【0009】

このような結晶構造を有する本発明のマグ

ネシウム複合酸化物では、その $M_g$ 層に存在するマグネシウム原子がイオンとなって脱離し、逆に、マグネシウムイオンが $M_g$ 層のサイトに吸収されるといった可逆的反応が容易に実現される。したがって、本発明のマグネシウム複合酸化物は、マグネシウムをキャリアとしたロッキングチェア型の二次電池を構成することのできる良好な正極活物質材料となる。

(2) 本発明のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物の製造方法は、上記本発明のマグネシウム複合酸化物を製造するための製造方法であって、組成式 $A_zM11-yM2yO_2$ または $A_zM11-yM2yO_2 \cdot nH_2O$  ( $A$ はアルカリ金属から選ばれる少なくとも1種； $0 < z \leq 1$ ) で表され、結晶構造が層状構造を有するアルカリ金属複合酸化物を合成するアルカリ金属複合酸化物合成工程と、そのアルカリ金属複合酸化物を $M_g$ 塩水溶液中でイオン交換して、上記本発明のマグネシウム複合酸化物を合成するマグネシウム複合酸化物合成工程とを含んでなることを特徴とする。

**【0010】**上記本発明のマグネシウム複合酸化物は、その製造方法を特に限定するものではないが、上記本発明の製造方法によって製造することができる。つまり、本発明の製造方法は、まず最初に上述した六方晶系の層状岩塩構造を有する $A_zM11-yM2yO_2$ または $A_zM11-yM2yO_2 \cdot nH_2O$ を合成した後、この $A_zM11-yM2yO_2$ または $A_zM11-yM2yO_2 \cdot nH_2O$ のアルカリ金属層

( $A$ 層)に存在するアルカリ金属をマグネシウムとイオン交換することで、 $M_g$ 層－ $O$ 層－ $M1$ 層－ $O$ 層の順に各層が繰り返し積層された上述の結晶構造を有する本発明のマグネシウム複合酸化物を製造する方法である。 $M_g$ 塩水溶液中のイオン交換は極めて簡便なプロセスであることから、本発明の製造方法は、簡便かつ安価な製造方法となる。

(3) 本発明のマグネシウム二次電池は、上記本発明のマグネシウム複合酸化物を正極活物質として用いることを特徴とする。上記本発明のマグネシウム複合酸化物を正極活物質として用いることで、マグネシウムをキャリアとした新しいタイプのロッキングチェア型二次電池を実現するものである。

**【0011】**リチウム二次電池が極めて活性なりチウムをキャリアとするのと異なり、本発明のマグネシウム二次電池ではキャリアをマグネシウムとすることから、二次電池の製造工程において水分のないドライな環境を必要とせず、製造コスト面および製造時における安全面において優れた二次電池となる。

**【0012】**また、本発明のマグネシウム二次電池では、負極活物質に金属マグネシウム、マグネシウム合金等を用いることができる。そのため、リチウム二次電池では実現できなかった負極と電池ケースの一体化、つまり、負極活物質となるマグネシウム等にて電池ケースを作製することができ、かなりの軽量化を図ることができ

るというメリットを有する。

【0013】さらにまた、リチウム二次電池においてはリチウム塩を有機溶媒に溶解した非水系電解液を使用しなければならなかつたが、本発明のマグネシウム二次電池では、支持塩としてのマグネシウム塩を水に溶解した水系電解液をも使用できる。したがつて、この場合、不燃性の構成要素によって二次電池が構成できることから、本発明のマグネシウム二次電池は安全性に優れた二次電池となる。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物、それを製造するための本発明の製造方法、それを正極活物質に用いた本発明のマグネシウム二次電池のそれぞれの実施形態について詳しく説明する。

##### (1) マグネシウム複合酸化物

###### (a) 組成

本発明のマグネシウム複合酸化物は、水和水を含まない場合、その組成を  $Mg_xM_{11-y}M_{2y}O_2$  ( $M_1$ は  $Mn$ 、 $Fe$ から選ばれる少なくとも1種； $M_2$ は前記 $M_1$ を除く遷移金属、 $A_1$ から選ばれる少なくとも1種； $0 < x \leq 0.5$ ； $0 \leq y < 0.4$ ) とする。また、本発明のマグネシウム複合酸化物は水和水(層間水)を含むものでもよく、その場合  $Mg_xM_{11-y}M_{2y}O_2 \cdot nH_2O$  ( $n$ は0.4～0.6) という組成式となる。

【0015】具体的に組成式  $Mg_xM_{11-y}M_{2y}O_2$  には、中心金属  $M_1$  のサイトを他元素で置換せず、かつ、中心金属  $M_1$  を  $Mn$  とする  $Mg_xMnO_2$ 、 $Fe$  とする  $Mg_xFeO_2$ 、 $Mn$  および  $Fe$  の両者を  $a : 1-a$  の比とする  $Mg_xMn_aFe_{1-a}O_2$  ( $0 < a < 1$ ) が含まれる。また、中心金属  $M_1$  のサイトの一部を  $M_2$  で置換した  $Mg_xM_{11-y}M_{2y}O_2$  ( $y > 0$ ) も含まれ、この場合  $M_2$  は  $M_1$  を除く遷移金属および  $A_1$  から選ばれる1種単独で置換するものでもよく、2種以上で置換するものであつてもよい。

【0016】中心金属となる  $M_1$  には、 $Mn$  および  $Fe$  を選択できるが、 $Mn$  には、 $Fe$  と比較して3価が安定であり、結晶性が良好なつまり安定化した層状構造を有するマグネシウム複合酸化物を得ることができるという利点があることから、この利点を考慮する場合、 $M_1$  を  $Mn$  とすることが望ましい。また、 $Fe$  には、資源量が多く安価であるという利点があることから、この利点を考慮する場合、 $M_1$  を  $Fe$  とすることが望ましい。

【0017】中心金属  $M_1$  のサイトの一部を置換する  $M_2$  は、マグネシウム複合酸化物の結晶構造を安定化する機能を果たし、 $A_1$  および  $M_1$  を除く遷移金属から選ばれる少なくとも1種であるが、具体的には、 $A_1$ 、 $Co$ 、 $Ni$  等を選択できる。 $Co$ 、 $Ni$  には層状構造を安定化するという利点があることから、この利点を考慮する場合、 $M_2$  を  $Co$ 、 $Ni$  のうちの少なくとも1種とするこ

とが望ましい。また、 $A_1$  には3価で安定である、固溶量が大きいという利点があることから、この利点を考慮する場合、 $M_2$  を  $A_1$  とすることが望ましい。

【0018】マグネシウム複合酸化物中の  $Mg$  の存在割合、つまり  $Mg_xM_{11-y}M_{2y}O_2$  における  $x$  の値は、 $0 < x \leq 0.5$  となる。 $x = 0$ 、 $x > 0.5$  となる組成は理論上考えられない。二次電池中において正極活物質として機能する場合、その充電状態によって  $x$  の値は変化する。正極活物質としてより良好な機能を果たすために  $0.2 \leq x \leq 0.5$  であることがより望ましい。

【0019】中心金属の  $M_2$  での置換割合、つまり  $Mg_xM_{11-y}M_{2y}O_2$  における  $y$  の値は、 $y < 0.4$  とする。 $y \geq 0.4$  の場合は、中心金属である  $M_1$  が層間に位置するランダム構造となりやすく、後述する  $Mg$  層-O層-M1層-O層という層状構造の周期性がなくなり、正極活物質としての性能が低下するからである。なお、より良好な特性の正極活物質とするには、 $y \leq 0.2$  とするのが望ましい。

【0020】なお、本発明のマグネシウム複合酸化物では、その製造工程において、不可避的に結晶中に若干の不純物が侵入する場合もある。したがつて、本発明のマグネシウム複合酸化物を表す組成式  $Mg_xM_{11-y}M_{2y}O_2$  または  $Mg_xM_{11-y}M_{2y}O_2 \cdot nH_2O$  は、このような不可避の不純物を含むことを排除するものではない。同様に、本明細書中に記載されている種々の組成式についても、不可避の不純物を含むことを排除するものではない。

##### 【0021】(b) 結晶構造

本発明のマグネシウム複合酸化物は、その結晶構造を層状構造とする。ここでいう層状構造とは、六方晶系に属する層状構造で、いわゆるバーネサイト型の結晶構造を意味する。同じ原子あるいは同種の原子が1つの層を形成し、この層が規則正しく積層された結晶構造を有する。それぞれの層は、マグネシウム原子からなる  $Mg$  層、中心金属である  $M_1$  ( $M_2$  が存在する場合は  $M_2$  をも含む) 原子からなる  $M_1$  層、酸素原子からなる O 層であり、それらが  $Mg$  層-O層-M1層-O層の順にくり返し積層されている。

【0022】リチウム二次電池の正極活物質として一般的な組成式  $LiCoO_2$  で表されるリチウムコバルト複合酸化物は、規則配列層状岩塩構造と呼ばれる六方晶系の結晶構造を有しており、上述したように、 $Li$  層-O層-中心金属層(Co層)-O層の順にくり返し積層されている。本発明のマグネシウム複合酸化物の結晶構造は、言い換えれば、この層状岩塩構造において  $Li$  層が  $Mg$  層に置き換わった結晶構造を有する。ただし、リチウムは1価であり、マグネシウムは2価であるため、 $Mg$  層に位置するマグネシウム原子の最大数は、 $Li$  層に位置するリチウム原子の最大数の  $1/2$  となる。

【0023】本発明のマグネシウム複合酸化物が水和水

を含むものである場合、その水和水は、後に詳しく説明する図7（b）に示すように、O層-M1層-O層という3層を複合層と呼ぶ場合において、複合層と複合層との層間に二重の層を形成して存在し、その水和水の層間にMg層が位置する構造となる。

【0024】本発明のマグネシウム複合酸化物を正極活物質として用いた場合、充電によって、マグネシウム原子はMg層内を移動し、結晶端部から結晶外にイオンとなって離脱する。また放電時には、マグネシウムイオンが結晶端部から挿入し、Mg層内を移動して所定のサイトに吸蔵される。言い換えれば、リチウム二次電池の正極活物質である上記リチウムコバルト複合酸化物の機能と同じ機能であり、キャリアとなる原子が、リチウムからマグネシウムに置き換っただけの違いである。このような機能を果たすことで、本発明のマグネシウム複合酸化物は、全く新しいロッキングチャア型マグネシウム二次電池を構成できる正極活物質材料となる。

#### 【0025】(c) 水和水の有無

上述したように、本発明のマグネシウム複合酸化物は、水和水を含む組成式 $Mg_xM_{1-y}M_{2y}O_2 \cdot nH_2O$ で表されるものであってもよく、また、水和水を含まない組成式 $Mg_xM_{1-y}M_{2y}O_2$ で表されるものであってもよい。ただし、水和水を含まないものの方が結晶性が高く、結晶構造が強固であるといえる。したがって、マグネシウムの吸蔵・脱離に伴う結晶構造の崩壊という現象を考慮すれば、充放電に伴うサイクル劣化少ないマグネシウム二次電池を構成できるという点で、水和水を含まない組成式 $Mg_xM_{1-y}M_{2y}O_2$ で表されるものであることがより望ましい。

【0026】後にマグネシウム二次電池の構成の項で詳しく説明するが、非水系電解液を構成要素とするマグネシウム二次電池の場合は、電解液の溶媒として水を用いていないことから、充放電を繰り返しても正極活物質となるマグネシウム複合酸化物内に水和水が取り込まれることがない。したがって、そのことを考慮すれば、非水系電解液を用いたマグネシウム二次電池の場合は、特に、水和水を含まない組成式 $Mg_xM_{1-y}M_{2y}O_2$ で表されるものが望ましい。

#### (2) マグネシウム複合酸化物の製造方法

上記本発明のマグネシウム複合酸化物は、その製造方法を特に限定するものではない。ただし、以下に説明する本発明の製造方法によれば簡便に製造することが可能である。その本発明の製造方法は、前駆体となるとなるアルカリ金属複合酸化物を合成するアルカリ金属複合酸化物合成工程と、そのアルカリ金属複合酸化物から最終生成物であるマグネシウム複合酸化物を合成するマグネシウム複合酸化物合成工程とを含んでなる。

【0027】(a) アルカリ金属複合酸化物合成工程  
アルカリ金属複合酸化物合成工程は、組成式 $A_zM_{1-y}M_{2y}O_2$ または $A_zM_{1-y}M_{2y}O_2 \cdot nH_2O$ （Aはアルカ

リ金属から選ばれる少なくとも1種；M1はMn、Feから選ばれる少なくとも1種；M2は前記M1を除く遷移金属、Alから選ばれる少なくとも1種； $0 < x \leq 0.5$ ； $0 \leq y < 0.4$ ； $0 < z \leq 1$ ；nは0.4～0.

6) で表され、結晶構造が層状構造を有するアルカリ金属複合酸化物を合成する工程である。この工程では、マグネシウム複合酸化物の前駆体となる六方晶系の層状岩塩構造を有するアルカリ金属複合酸化物を合成する。このアルカリ金属複合酸化物合成工程における合成方法は、特に限定するものでなく、種々の方法にて合成することが可能である。以下に、その例として、2つの合成方法によるそれぞれのアルカリ金属複合酸化物合成工程について説明する。

#### 【0028】(i) 第一のアルカリ金属複合酸化物合成工程

上記アルカリ金属複合酸化物合成工程として、次の態様の工程を採用することができる。その工程は、M1を陽イオンとする塩を水に溶解したM1塩水溶液と、必要に応じて混合するM2を陽イオンとする塩を水に溶解したM2塩水溶液と、AOHを $H_2O_2$ 水溶液に溶解したアルカリ金属水酸化物 $H_2O_2$ 水溶液とを混合して混合溶液とし、該混合溶液中に組成式 $A_zM_{1-y}M_{2y}O_2 \cdot nH_2O$ で表され結晶構造が層状構造を有するアルカリ金属複合酸化物を析出させる析出工程を含む合成工程である。

【0029】上記析出工程において、M1源となるM1を陽イオンとする塩は、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等を用いることができる。具体的には、M1をMnとする場合には、硝酸マンガン、硫酸マンガン、酢酸マンガン等を、M1をFeとする場合には、硝酸鉄、硫酸鉄、酢酸鉄等を、M1をMnおよびFeとする場合には、それらを混合して用いればよい。なお、M1をMnおよびFeとする場合、Mn塩とFe塩とは生成するアルカリ金属複合酸化物におけるMnとFeとの組成割合に応じた割合で混合すればよい。

【0030】M1のサイトの一部をM2で置換する場合、M2を陽イオンとする塩を水に溶解させたM2塩水溶液を混合する。その場合、M1源となるM1を陽イオンとする塩と同様に、M2源となるM2を陽イオンとする塩も、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等を用いることができる。

【0031】上記M1を陽イオンとする塩および上記M2を陽イオンとする塩のいずれの塩も、硝酸塩であることがより望ましい。硝酸塩を用いた場合は、中和反応にとって望ましい強酸であるとともに、生成物中にイオンが残留しないという利点があるからである。

【0032】M1のサイトの一部をM2で置換する場合、M1塩水溶液とM2塩水溶液との混合比は、M1とM2とのモル比が、得ようとするアルカリ金属複合酸化物の組成 $A_zM_{1-y}M_{2y}O_2 \cdot nH_2O$ に応じて、 $1 - y : y$ となるように混合すればよい。また、M1塩水溶液およびM2

塩水溶液の濃度は、0.2～5Mであるのが望ましい。これは、0.2M未満の場合は析出量が少なく、また、5Mを超える場合には、酸素の発生が多くなり危険を伴う可能性があるからである。

【0033】アルカリ金属源としては、アルカリ金属水酸化物AOHを用いる。そしてAOHを溶解させる溶媒としてH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液を用いるのは、水溶性のM<sup>2+</sup>を不溶性のM<sup>3+</sup>に酸化させるためである。このH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液の濃度は、反応の安全性を考え、AOHを溶解してアルカリ金属水酸化物H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液とした結果において1～10wt%となるような濃度とすることが望ましい。またH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液に溶解させるAOHの濃度は、均一な反応を行うために、0.2～5Mであることが望ましい。

【0034】アルカリ金属複合酸化物合成工程においては、結晶性が良好でアルカリ金属含有量の多い材料を得ることができるという点を考慮すれば、アルカリ金属をL<sub>i</sub>とする組成式L<sub>i</sub><sub>z</sub>M<sub>11-y</sub>M<sub>2y</sub>O<sub>2</sub>またはL<sub>i</sub><sub>z</sub>M<sub>1</sub><sub>1-y</sub>M<sub>2y</sub>O<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>Oで表されるリチウム複合酸化物を合成することが望ましい。その場合、本析出工程において、アルカリ金属水酸化物にはL<sub>i</sub>OHを用い、L<sub>i</sub><sub>z</sub>M<sub>11-y</sub>M<sub>2y</sub>O<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>Oで表されるリチウム複合酸化物を析出させればよい。また、アルカリ含有量は若干少なくなるが安価であるという利点を考慮する場合においては、アルカリ金属をNaとする組成式Na<sub>z</sub>M<sub>11-y</sub>M<sub>2y</sub>O<sub>2</sub>またはNa<sub>z</sub>M<sub>11-y</sub>M<sub>2y</sub>O<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>Oで表されるナトリウム複合酸化物を合成することが望ましい。この場合はアルカリ金属水酸化物にはNaOHを用い、Na<sub>z</sub>M<sub>1</sub><sub>1-y</sub>M<sub>2y</sub>O<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>Oで表されるリチウム複合酸化物を析出させればよい。

【0035】本析出工程におけるM1塩水溶液およびM2塩水溶液とアルカリ金属水酸化物H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液との混合割合は、得ようとするアルカリ金属複合酸化物の組成A<sub>z</sub>M<sub>11-y</sub>M<sub>2y</sub>O<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>Oに応じて変更する。ただし、(M<sub>1</sub>+M<sub>2</sub>)：Aがモル比で1:3～1:10の割合となるように混合させることが望ましい。1:3を超えて上記好適範囲を外れる場合は、MnO<sub>2</sub>の副相が生成される場合があり、また、1:10を超えて上記好適範囲を外れる場合には、Mnの一部が4価まで酸化され、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>が副生する可能性があるからである。なお、結晶性が良好で、単一相のものを得やすいという点を考慮すれば、(M<sub>1</sub>+M<sub>2</sub>)：Aがモル比で1:5程度となるように混合することがより望ましい。ちなみに、上記好適範囲の混合割合で混合する場合において、アルカリ金属AをL<sub>i</sub>とするときには概ね0.4≤z≤0.7となるリチウム複合酸化物が、アルカリ金属AをNaとするときには概ね0.2≤z≤0.4となるナトリウム複合酸化物が析出する。

【0036】本析出工程では、M1塩水溶液と、必要に応じて混合するM2塩水溶液と、アルカリ金属水酸化物

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液とを均一に混合することによって行う。混合の方法は特に限定するものではない。混合の均一性を確保するために、混合は攪拌しながら行うことが望ましい。攪拌の方法は特に限定されるものではなく、通常の溶液を攪拌させる公知の方法に従えばよい。析出反応を生じさせるための反応温度は、発熱反応を伴うという理由から、10～30℃で行うのが望ましい。また、その反応は1～30分間行えばよく、比較的迅速な工程となる。

【0037】M1のサイトの一部をM2で置換したアルカリ金属複合酸化物を合成する場合、M1塩水溶液、M2塩水溶液、アルカリ金属水酸化物H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液の3つの水溶液を一度に混合する態様だけでなく、M1塩およびM2塩を溶解させた水溶液を予め調製し、この水溶液とアルカリ金属水酸化物H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液とを混合する態様あってもよい。したがって、本析出工程における溶液の混合は、この態様のものをも含むことを意味する。

【0038】本析出工程において析出したアルカリ金属複合酸化物は、上記混合溶液中に沈殿物として得られる。したがって、最終生成物として水和水を含む組成式Mg<sub>x</sub>M<sub>11-y</sub>M<sub>2y</sub>O<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>Oを製造しようとする場合は、沈殿物として得られたA<sub>z</sub>M<sub>11-y</sub>M<sub>2y</sub>O<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>Oで表されるアルカリ金属複合酸化物を、水洗、濾過、必要に応じ乾燥して、次工程であるマグネシウム複合酸化物合成工程に供すればよい。

【0039】上記析出工程において析出したアルカリ金属複合酸化物は、実際には、組成式A<sub>z</sub>M<sub>11-y</sub>M<sub>2y</sub>O<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>O(nは0.4～0.6)で表され、水和水を含んでいる。水和水を含まない組成式A<sub>z</sub>M<sub>11-y</sub>M<sub>2y</sub>O<sub>2</sub>で表されるアルカリ金属複合酸化物を合成する場合、アルカリ金属複合酸化物合成工程は、上記析出工程後、析出後の混合溶液中において70℃以上の温度で熟成させる水熱工程を含んでなる工程とすることが望ましい。つまり、析出後、そのまま所定範囲の温度に保持するといいわゆるエージングを行なえばよい。

【0040】保持する温度つまり熟成温度を70℃以上とするのは、70℃未満の場合は、熟成反応が進行しないからである。なお、熟成温度が120℃を超える場合には、組成式A<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>で表されるアルカリ金属複合酸化物等が副生する。したがって、層状構造の略单一相からなるアルカリ金属複合酸化物を合成するという意味において、熟成温度は120℃以下であることが望ましい。

【0041】熟成させる時間は、熟成温度等の条件によって異なるものとなるが、熟成反応が完全に終了し得る時間であればよく、通常、6時間以上行なえばよい。反応終了後も熟成を行なうことは、アルカリ金属複合酸化物合成工程全体を引き延ばすことにつながるため、できるだけ短い時間とするのが望ましい。

【0042】熟成は、具体的には、例えば、所定の容器

に上記析出工程を経た混合溶液を入れ、所定温度で所定時間保持すればよく、その後、水冷することによりあるいはその容器内で徐冷することにより、室温付近にまで降温させてから取り出すようにして行うことができる。ただし、熟成温度が100°C付近あるいは100°C以上となると混合溶液自体の蒸発が問題となるため、この溶液の蒸発を防止すべく、100°C付近では還流器等によって、100°C以上となる場合はオートクレーブ容器等によって加圧下で行う必要がある。より簡便な装置で熟成工程を行うといった観点からすれば、熟成温度は70°C以上90°C以下の範囲とするのが望ましい。

【0043】本水熱工程において得られたアルカリ金属複合酸化物は、水和水が除去された組成式 $A_zM_{1-y}M_2O_2$ で表されるものであると同時に、その結晶性が高められている。なお、組成式中の $z$ の値も変化する。具体的な $z$ の値の変化の一例を示せば、上記析出工程で得られた水和水を含むアルカリ金属複合酸化物の組成式中の $z$ の値が $0.3 \leq z \leq 0.7$ である場合、熟成温度80°C、熟成時間12時間の条件で行う本水熱工程を経たアルカリ金属複合酸化物では、大凡 $z \geq 0.9$ となる。なお、条件によっては、上記M1層中にアルカリ金属Aの原子が侵入する場合もある。その場合は、 $z$ の値が若干ではあるが1を超える。このような場合については、1を超える量に相当するアルカリ金属Aは、前述した不可避の不純物となるものと考えられ、また、そのように解釈する。

【0044】本水熱工程においても、水和水を含まないアルカリ金属複合酸化物は沈殿物として得られる。したがって、水洗、濾過、必要に応じ乾燥して、次工程であるマグネシウム複合酸化物合成工程に供すればよい。

【0045】以上、析出工程および必要に応じて行う水熱工程とを含む態様の上記アルカリ金属複合酸化物合成工程は、固液相間の反応による合成方法と異なり、溶液反応により合成されることで、原料物質の充分な混合が確保され、組成の均一性および結晶性に優れた層状構造のアルカリ金属複合酸化物複合酸化物を簡便に合成できる工程となる。また、水和水を除去する上記水熱工程を採用する場合は、合成されるアルカリ金属複合酸化物の結晶性がより高いものとなる。さらにこの水熱工程は焼成等とは異なる比較的低温度の処理であるため、高温加熱をする場合ほどのエネルギーを必要としない。したがって、水熱工程を採用する場合であっても、本アルカリ金属複合酸化物合成工程は、燃費の小さなひいては製造コストの安い合成工程となる。

【0046】(ii) 第二のアルカリ金属複合酸化物合成工程

中心元素M1をMnとし組成式 $Mg_xMn_{1-y}M_2O_2$ または $Mg_xMn_{1-y}M_2O_2 \cdot nH_2O$ で表されるマグネシウム複合酸化物を製造する場合であって、かつ、前駆体として、アルカリ金属Aに少なくともLiを含む組成式 $L_i$

$i-1-bA' bM_{11-y}M_2O_2$ または $L_i 1-bA' bM_{11-y}M_2O_2 \cdot nH_2O$ ( $A'$ は $L_i$ を除くアルカリ金属から選ばれる少なくとも1種;  $0 \leq b < 1$ )で表されたアルカリ金属複合酸化物を合成する場合には、アルカリ金属複合酸化物合成工程として、次の態様の工程を採用することができる。

【0047】その工程は、 $A' MnO_4$ 水溶液と $L_i$ 化合物とを混合して混合水溶液を調整する水溶液調整工程と、前記混合水溶液を加熱して組成式 $L_i 1-bA' bM_{11-y}M_2O_2 \cdot nH_2O$ で表されるアルカリ金属複合酸化物を生成する水熱工程とを含む合成工程である。上記第一のアルカリ金属複合酸化物合成工程と同様に、水溶液からの析出および熟成という反応を利用しているため、原料物質の充分な混合が確保され、組成の均一性および結晶性に優れた層状構造のアルカリ金属複合酸化物を簡便に合成できる。また水熱工程は焼成等とは異なる比較的低温度の処理であるため、同様に製造コストの安い合成工程となる。

【0048】水溶液調整工程は、マンガンおよびアルカリ金属源となる $A' MnO_4$ 水溶液とリチウム源となる $L_i$ 化合物とを、得ようとする $L_i 1-bA' bM_{11-y}M_2O_2$ または $L_i 1-bA' bM_{11-y}M_2O_2 \cdot nH_2O$ の $L_i / A'$ の組成比に応じた量で混合する工程である。つまり、両者の混合割合は、 $L_i$ 化合物中の $L_i$ と $A' MnO_4$ 中の $A'$ とがモル比で $1-b : b$ となるような割合とすればよい。

【0049】 $L_i$ 化合物と $A' MnO_4$ との反応は水溶液中で行われるため、 $L_i$ 化合物は水溶性であることが好ましく、水溶液として混合させるのが望ましい。水溶性のリチウム化合物としては、例えば $L_i Cl$ 、 $L_i OH$ 、 $L_i NO_3$ 、酢酸リチウム、酪酸リチウム、蔴酸リチウム、クエン酸リチウム等を用いることができる。なお、 $A' MnO_4$ 水溶液の濃度は、0.1M~0.3M程度であることが望ましく、また、 $L_i$ 化合物を水溶液として混合させる場合、その $L_i$ 化合物水溶液の濃度は、0.1M~5M程度とするのが望ましい。

【0050】水熱工程は、上記混合水溶液を所定温度に加熱して上記アルカリ金属複合酸化物を水溶液中から析出させて生成する工程である。飽和水蒸気圧下で、120~250°Cで長時間かけて行うことが望ましい。加熱温度が120°C未満では $A' MnO_4$ と $L_i$ 化合物との反応が進まず、250°Cを超えると反応等にかかるコストが上昇するため好ましくない。より望ましくは、200°C以下とするのがよい。なお、水溶液の蒸発を避けるため、オートクレーブ等の装置を用いるのが望ましい。

【0051】生成されたアルカリ金属複合酸化物は、反応容器内に沈殿物として生成される。この沈殿物を、水洗、濾過、必要に応じ乾燥を行い、次工程に供すればよい。このような工程を経る本合成方法は、取り扱いの容易な水溶液原料を混合し200°C付近の穏やかな一段反

応を起こさせるだけで均一な複合酸化物が得られ、非常に簡便かつ実用的な合成方法である。

【0052】水熱工程を完了して合成されたアルカリ金属複合酸化物は、水和水を含み、組成式 $L_i 1-b A' b M_{11-y} M_{2y} O_2 \cdot n H_2O$  ( $n$ は0.4~0.6)で表されるものとなっている。上述したように、結晶性をより高めるためには、水和水を除去することがより望ましい。水和水除去の方法は特に限定するものではない。水和水を含まない組成式 $L_i 1-b A' b M_{11-y} M_{2y} O_2$ で表されるアルカリ金属複合酸化物を合成する場合、例えば、アルカリ金属複合酸化物合成工程は、上記水熱工程後、水熱工程で生成された組成式 $L_i 1-b A' b M_{11-y} M_{2y} O_2 \cdot n H_2O$ で表されるアルカリ金属複合酸化物を加熱して水和水を除去する加熱脱水工程含んでなる工程とすることができる。

【0053】この加熱脱水工程を行う場合は、100~250°Cの温度で行われることが好ましい。脱水のための加熱温度が100°C未満では、脱水が不完全となり、250°Cを超えると得られる複アルカリ金属複合酸化物の結晶構造が層状からスピネル構造に転移するという不具合を生じるためである。さらに、脱水工程は大気雰囲気中で行われることが好ましい。この脱水工程が減圧下でなされると、結晶が還元される可能性があるためである。

【0054】(b) マグネシウム複合酸化物合成工程  
マグネシウム複合酸化物合成工程は、上記アルカリ金属複合酸化物合成工程で得られた上記アルカリ金属複合酸化物をMg塩水溶液中でイオン交換して、マグネシウム複合酸化物を合成する工程である。つまり、前駆体であるアルカリ金属複合酸化物中のアルカリ金属をマグネシウムにイオン交換し、最終生成物であるマグネシウム複合酸化物を合成する工程である。

【0055】本工程で用いるMg塩水溶液の溶質となるMg塩には、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム等を用いることができる。この中でも、酸性塩では結晶中のMnが溶出する場合があるという点を考慮すれば、塩化マグネシウム(MgCl<sub>2</sub>)を用いることが望ましい。

【0056】Mg塩水溶液の濃度は、1~5M程度とすることが望ましい。この好適範囲にのものと比較して、1M未満の場合では、アルカリ金属AとMgとの平衡がMg側に偏らないためイオン交換が不充分となる。このことに鑑みれば、上記好適範囲において、その濃度は高いほうがより望ましいが、5Mを超える場合では、理由は不明であるが、結晶が溶解することがあるからである。

【0057】本工程の具体的な方法は、特に限定するものではなく、例えば、上記Mg塩水溶液が入った所定の容器内に、上記アルカリ金属複合酸化物を投入して分散させ、所定温度で、所定時間中、攪拌しつつイオン交換

を行えばよい。

【0058】アルカリ金属複合酸化物の投入量は、Mg塩水溶液中のMgに対してアルカリ金属複合酸化物中のAがモル比でMg : A = 10 : 1 ~ 100 : 1となる量とするのが望ましい。この好適範囲の投入量と比較すれば、アルカリ金属複合酸化物が多すぎる場合は、理由は不明であるが、結晶が溶解する可能性が生じ、また、アルカリ金属複合酸化物が少なすぎる場合は、イオン交換が完全に進行せずAが残存する相が存在する可能性が生じる。

【0059】イオン交換を行う場合の反応温度は、20~50°Cとするのが望ましい。この好適範囲の温度に対し、反応温度が高すぎる場合は、結晶が溶解し易くなり、また、反応温度が低すぎる場合は、イオン交換がしにくくなる。さらには反応時間は6時間以上とすることが望ましい。反応時間が短すぎる場合は、イオン交換が不充分となる。また、あまり反応時間を長くすることは、本工程自体の時間をいたずらに長くするだけであり、迅速な工程を確保するという点を考慮すれば、反応時間はできるだけ短くすることが望ましい。具体的には、6~24時間程度行うことが望ましい。

【0060】本工程を経て得られたマグネシウム複合酸化物は、反応させるアルカリ金属複合酸化物が水和水を含む組成式 $A_z M_{11-y} M_{2y} O_2 \cdot n H_2O$ で表されるものの場合は、水和水を含む組成式 $Mg_x M_{11-y} M_{2y} O_2 \cdot n H_2O$ で表されるものとなり、反応させるアルカリ金属複合酸化物が水和水を含まない組成式 $A_z M_{11-y} M_{2y} O_2$ で表されるものの場合は、水和水を含まない組成式 $Mg_x M_{11-y} M_{2y} O_2$ で表されるものとなる。

【0061】前駆体であるアルカリ金属複合酸化物の組成式 $A_z M_{11-y} M_{2y} O_2$ または $A_z M_{11-y} M_{2y} O_2 \cdot n H_2O$ 中のzの値と、最終生成物であるマグネシウム複合酸化物の組成式 $Mg_x M_{11-y} M_{2y} O_2$ または $Mg_x M_{11-y} M_{2y} O_2 \cdot n H_2O$ 中のxの値との関係は、適正条件下の本工程におけるイオン交換によってAとMgとが略完全に交換することから、 $x \approx (1/2) z$ となる。

【0062】最終生成物であるマグネシウム複合酸化物の組成式 $Mg_x M_{11-y} M_{2y} O_2$ または $Mg_x M_{11-y} M_{2y} O_2 \cdot n H_2O$ 中のxの値を所望のものとする場合、つまり、マグネシウム複合酸化物におけるMgの存在割合を所望のものとする場合には、前駆体であるアルカリ金属複合酸化物の組成式 $A_z M_{11-y} M_{2y} O_2$ または $A_z M_{11-y} M_{2y} O_2 \cdot n H_2O$ 中のzの値、つまり、アルカリ金属Aの存在割合をコントロールすればよい。zの値をコントロールするには、適正な条件を選択して上記アルカリ金属複合酸化物合成工程を行えばよい。

【0063】本工程を経て得られたマグネシウム複合酸化物は、上述したような層状構造を有する結晶を有し、電気化学的な手段によって可逆的なマグネシウムの吸蔵・脱離が可能なマグネシウム複合酸化物となる。また、

本工程は、室温または室温に近い温度下、水溶液中で攪拌保持するという極めて簡便な工程であることから、本発明のマグネシウム複合酸化物の製造方法自体が簡便となる。なお、本工程を経て得られたマグネシウム複合酸化物は、水溶液中に粉末状に存在するため、続いて水洗、濾過、乾燥という工程を行い、マグネシウム二次電池用正極活物質材料とすればよい。

### (3) マグネシウム二次電池

本発明のマグネシウム二次電池は、上記本発明のマグネシウム複合酸化物を正極活物質とするマグネシウム二次電池であり、マグネシウムをキャリアとするロッキングチェア型の二次電池である。その構成は、上記マグネシウム複合酸化物を活物質とする正極と、負極と、電解液とを構成要素とする。

#### 【0064】(a) 正極

正極は、正極活物質となる上記マグネシウム複合酸化物の粉状体に導電材および結着剤を混合し、ペースト状の正極合材を調整し、例えば、金属箔製集電体表面にこの正極合材を塗工して形成することができる。

【0065】導電材は、正極の電気伝導性を確保するためのものであり、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質粉状体の1種又は2種以上を混合したものを用いることができる。結着剤は、活物質粒子および導電材粒子を繋ぎ止める役割を果たすもので、テフロン（登録商標）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。正極合材は、塗工時の都合により、粘度調整等の目的で溶剤を添加して調整することもでき、その場合の溶剤には、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。集電体は、正極反応に似対して電気化学的に安定な物質を用いるのが望ましく、例えばアルミニウム等を用いることができる。

【0066】金属箔製集電体に塗工して形成された正極は、シート状のものなるが、このシート状の正極は、作製しようとするとする電池の形状等に応じ、種々厚さと/or することができ、また、裁断等の手段により種々の大きさのものとすることができます。また、必要に応じ、正極合材の密度を高めるべく、プレス等の手段で加圧したものであってもよい。

#### 【0067】(b) 負極

正極に対向させる負極を構成する活物質は、その種類を特に限定するものではない。マグネシウムを可逆的に吸蔵（析出）・脱離可能であり、その反応電位が上記正極活物質となるマグネシウム複合酸化物の反応電位より低いものであればよい。反応電位が充分に低く、充分な可逆的吸蔵（析出）・脱離能を有する物質としては、金属マグネシウム、マグネシウム合金が挙げられ、本発明のマグネシウム二次電池では、これら、金属マグネシウム、マグネシウム合金を負極活物質として用いることが

望ましい。マグネシウム合金としては、具体的には、Mg-AI系合金、Mg-Zn系合金、Mg-Mn系合金等を用いることができる。

【0068】金属マグネシウムまたはマグネシウム合金を負極活物質として用いる場合、例えば、金属マグネシウム等の材料を箔状あるいは板状の形状に成形して、負極とし、上記正極と対向させて電池を構成すればよい。

#### 【0069】(c) 電解液

電解液は、キャリアとなるマグネシウムをイオン状態で含む液体であり、支持塩となるマグネシウム塩を溶媒に溶解したものである。本発明のマグネシウム二次電池においては、有機溶媒を用いた非水系電解液および水を溶媒に用いた水系電解液のいずれによつても電池を構成することができる。

【0070】非水系電解液とする場合、支持塩となるマグネシウム塩には、Mg(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Mg(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>、Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Mg(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Mg(AsF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>等を用いることができる。また、有機溶媒には、非プロトン系有機溶媒を用いることができる。例えば、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エステル、環状エーテルあるいは鎖状エーテル等の1種または2種以上からなる混合溶媒を用いることができる。環状カーボネートの例示としてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等が、鎖状カーボネートの例示としてはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等が、環状エステルの例示としてはガムマブチロラクトン、ガムマバレロラクトン等が、環状エーテルの例示としてはテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等が、鎖状エーテルの例示としてはジメトキシエタン、エチレンギリコールジメチルエーテル等がそれぞれ挙げられる。これらのもののうちいずれか1種を単独で用いることも、また2種以上を混合させて用いることもできる。非水電解液中の支持塩濃度は、0.8～1.5Mとすることが望ましい。

【0071】水系電解液とする場合、支持塩となるマグネシウム塩には、Mg(OH)<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>等を用いることができる。金属マグネシウムあるいはマグネシウム合金を負極活物質とする負極において、その負極の劣化（酸化）を防止できるという利点を有することから、上記支持塩の中でも、Mg(OH)<sub>2</sub>を用いることがより望ましい。水系電解液の場合、支持塩濃度は、電解液の電導度を高くできるという理由から、飽和濃度あるいはそれに近い濃度とすることが望ましい。

【0072】非水系電解液を用いるメリットは、マグネシウム二次電池が水の分解電位を超える電池電圧を達成できることにあり、パワー密度の高いマグネシウム二次電池となる。このメリットを活かすことを考慮した場

合、本発明のマグネシウム二次電池においては、非水系電解液を用いることが望ましい。ちなみに、負極に金属リチウムを用いたマグネシウム二次電池の場合、水系電解液を使用したものでは、約1.1V～約1.6Vの間で充放電が可能であるのに対して、非水系電解液を使用したものでは、約1.1V～約3.0Vの間で充放電が可能である。

【0073】水系電解液を用いるメリットは、その安全性である。つまり、有機溶媒を用いていないため、例えば過充電等の原因でマグネシウム二次電池の温度が上昇するような場合でも、出火等の危険性が少ない。したがって、安全性を重視したマグネシウム二次電池を構成するような場合にあっては、本発明のマグネシウム二次電池では、非水系電解液を用いることが望ましい。

#### 【0074】(d) その他の構成要素等

本発明のマグネシウム二次電池は、上記正極と上記負極とを対向させて電極体を形成し、この電極体を電池ケースに電解液とともに挿設して作製すればよい。正極と負極とを対向させる際、両者の間にセパレータを挟装する。セパレータは、正極と負極とを分離し電解液を保持するものであり、非水系電解液を用いる場合には、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜、不織布、紙等を用いることが、水系電解液の場合は、不織布、紙等を用いることができる。

【0075】本発明のマグネシウム二次電池は、その形状、大きさ等を特に限定するものではなく、円筒型、積層型、コイン型、カード型等、種々のものとすることができる。電池ケースは、作製しようとする電池の形状等に応じて、適正なものを採用すればよい。電池ケースには、正極外部端子、負極外部端子を設けてもよく、また、電池ケースの一部が正極外部端子、負極外部端子を兼ねる形式のものであってもよい。いずれの形状、形式等を採用する場合であっても、上記電極体を電池ケースに収納し、正極および負極からそれぞれ正極外部端子および負極外部端子までの間を電気的に接続し、電解液を注入し、そして電池ケースを密閉して電池系を外部と離隔し、マグネシウム二次電池が完成される。

【0076】本発明のマグネシウム二次電池は、負極活物質に金属マグネシウム、マグネシウム合金を採用する場合、電池ケースの少なくとも一部分が金属マグネシウムあるいはマグネシウム合金で形成され、電池ケースのその部分が負極を兼ねる態様で実施することもできる。リチウム二次電池にあっては、金属リチウム等は空気中、特に水分を含む空气中において極めて活性であるため、このような電池ケースが負極を兼ねる態様は危険を伴う。これに対し、本発明のマグネシウム二次電池では、金属マグネシウム等で電池ケースを構成した場合であっても、金属マグネシウム等は空気中で殆ど不活性であるため、安全である。したがって、電池ケースが負極を兼ねる態様の本発明のマグネシウム二次電池は、電池

の重量が軽減され、エネルギー密度、パワー密度等に優れたマグネシウム二次電池となる。

(4) 以上、本発明のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物、その製造方法およびそれを用いたマグネシウム二次電池の実施形態について、説明したが、上述した実施形態は一実施形態にすぎず、本発明のマグネシウム二次電池正極活物質用マグネシウム複合酸化物、その製造方法およびそれを用いたマグネシウム二次電池は、上記実施形態を始めとして、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した種々の形態で実施することができる。

#### 【0077】

【実施例】上記実施形態に基づいて本発明のマグネシウム複合酸化物を製造し、それを正極活物質に用いた上記実施形態に基づく本発明のマグネシウム二次電池を作製し、さらにその二次電池に充放電試験を行うことにより、その二次電池の評価を行った。また、他の種類の本発明のマグネシウム複合酸化物をも製造し、いろいろな角度からの検討を行った。以下に、行った実験について記載する。

##### (1) 実験1

###### (a) マグネシウム複合酸化物の製造およびその分析・観察

組成式 $Mg_xMn_{0.9}Al_{0.1}O_2$ で表される層状構造のマグネシウム複合酸化物を得るべく、上記実施形態に従う析出工程と水熱工程とからなるリチウム複合酸化物合成工程と、マグネシウム複合酸化物合成工程とを含んでなる以下の方法により製造した。

【0078】析出工程では、1Mの濃度のMn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液27mLと1Mの濃度のAl(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液3mLとを混合し、この混合溶液に、1Mの濃度のLiOH水溶液150mLと30wt%のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液15mLを混合したLiOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液を一気に混合し、25℃の温度下、10分間反応させて沈殿物を析出させた。この沈殿物は、組成分析の結果、組成式Li<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>・0.45H<sub>2</sub>Oで表されるリチウム複合酸化物であることが確認できた。

【0079】次いで、この沈殿物を反応後の混合水溶液ごとテフロンで内張りした容器に入れ、80℃の温度下、15時間熟成する水熱工程を行った。水熱工程後、沈殿物を、水洗、濾過し、乾燥させた。この得られた粉末は、組成分析の結果、水和水が除去された組成式Li<sub>1</sub>Mn<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>で表されるリチウム複合酸化物であった。

【0080】このリチウム複合酸化物の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図1に、そしてCuK $\alpha$ 線を用いた粉末法によるX線回折分析の結果得られたXRDパターンを図2に、それぞれ示す。ちなみに、図1は、200,000倍のSEM写真である。

【0081】図1のそれぞれの写真から判るように、得

られたリチウム複合酸化物は、略六角板状の結晶粒子からなる粉末であることが確認でき、その粒子は、六角面の対角長が平均で約70nm、厚さが平均で約5nmであることが確認できた。また、図2のXRDパターンを解析することにより、本リチウム複合酸化物の結晶構造が六方晶系に属する層状岩塩構造であることが確認できた。

【0082】この組成式LiMn<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>で表される層状岩塩構造リチウム複合酸化物を、マグネシウム複合酸化物合成工程に供した。本合成工程は、5Mの濃度のMgCl<sub>2</sub>水溶液200mL中に、上記リチウム複合酸化物の2gを投入して分散させ、室温(25°C)で、10時間攪拌させてイオン交換を行うものである。本合成工程により得られたマグネシウム複合酸化物は、組成分析の結果、組成式Mg<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>で表されるものであった。

【0083】このマグネシウム複合酸化物のSEM写真を図3に、そしてCuK $\alpha$ 線を用いた粉末法によるX線回折分析の結果得られたXRDパターンを図4に、それぞれ示す。ちなみに、図3は、200,000倍のSEM写真である。

【0084】図3のそれぞれの写真から判るように、得られたマグネシウム複合酸化物は、略六角板状の結晶粒子からなる粉末であることが確認でき、その粒子は、六角面の対角長が平均で約70nm、厚さが平均で約5nmであることが確認できた。上述した前駆体であるリチウム複合酸化物を示す図1の写真と比較して明らかのように、結晶構造における基本骨格は維持されているものと考えられる。図4のXRDパターンを解析することによって、本マグネシウム複合酸化物の結晶構造が、六方晶系に属する層状構造であることが確認できた。図3に示すリチウム複合酸化物のXRDパターンと比較することによっても、結晶構造における基本骨格は維持されていることが判る。

【0085】図2のXRDパターンおよび図4のXRDパターンの両者とも、 $2\theta = 18^\circ$  (回折角をθとする、以下同様)付近には、それぞれの複合酸化物結晶の(003)面による回折ピークが存在する。解析の結果、前駆体であるリチウム複合酸化物の(003)面の面間隔d(003)は4.70Åであり、本マグネシウム複合酸化物の(003)面の面間隔d(003)は4.75Åであった。したがって、c軸方向の格子定数(Li層(Mg層)-O層-Mn層-O層が3回の繰り返された長さ)は、リチウム複合酸化物が14.1Åである対して、マグネシウム複合酸化物が14.3Åとなる。このことは、リチウム複合酸化物のLi層に存在するLiがイオン交換によって嵩高い(原子径の大きい)Mg原子に置き換わることで、基本骨格を維持しつつ、Mg層-O層-Mn層-O層が繰り返される層状構造のマグネシウム複合酸化物が合成されることを表している。

#### 【0086】(b) マグネシウム二次電池の作製

マグネシウム複合酸化物を正極活物質に用いたマグネシウム二次電池を作製した。正極は、組成式Mg<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>で表され層状構造を有する上記マグネシウム複合酸化物の70重量部に、導電材としてケッテンブラックを25重量部、結合剤としてテフロンを5重量部混合して正極合材を調整し、この正極合材を厚さ22μmのアルミニウム箔集電体の表面に加圧成形して正極合材の厚さが50μmとなるシートを作製し、次いで、このシートを直径15mmφに打ち抜いた円盤型のものを作製した。

【0087】上記正極に対向させる負極には、金属マグネシウムを用いた。金属マグネシウムは、厚さ0.1mm、直径15mmφのものを作製した。上記正極と負極との間に挟装するセパレータには、厚さ100μmの不織布を用いた。マグネシウム二次電池は、コイン型電池ケース(2016型)に、上記正極、負極、セパレータを組み込み、電解液を含浸させた後、この電池ケースを密閉して完成させた。なお、電解液には、水系電解液である飽和濃度のMg(OH)<sub>2</sub>水溶液を用いた。

#### 【0088】(c) 充放電試験とマグネシウム二次電池の評価

上記マグネシウム二次電池に対して充放電試験を行った。充放電試験は、充電終止電圧1.6Vまで電流密度0.25mA/cm<sup>2</sup>の定電流で充電を行い、次いで、放電終止電圧1.1Vまで電流密度0.25mA/cm<sup>2</sup>の定電流で放電を行う充放電サイクルを繰り返したものとした。

【0089】この充放電試験の結果として、図5に、上記マグネシウム二次電池の1サイクル目および2サイクル目の充放電曲線(電池端子間電圧と正極活物質あたりの容量との関係を示す曲線)を示す。この充放電曲線から判るように、1サイクル目は、充電容量が約45mA·h/g、放電容量が約55mA·h/gであった。この容量差が生じた理由は、現在のところ明らかとなっていないが、正極活物質であるマグネシウム複合酸化物の何らかの構造変化に起因するものと考えられる。これに対し、2サイクル目では、充電容量、放電容量とともに約45mA·h/gであり、容量差はほとんど存在していない。図示していないが、3サイクル目以降も、2サイクル目とほぼ同等の容量を示している。

【0090】この結果から判断すれば、本発明のマグネシウム複合酸化物を正極活物質に用いた二次電池では、相当の容量を可逆的に充放電可能な二次電池を構成することのできると結論づけられる。なお、本実験において作製したマグネシウム二次電池は、マグネシウムをキャリアとした全く新しいタイプのロッキングシェア型二次電池である。

#### (2) 実験2

本実験は、水和水を含む層状岩塩構造アルカリ金属複合

酸化物の前駆体をイオン交換して合成した水和水を含む層状構造のマグネシウム複合酸化物に関するものである。本マグネシウム複合酸化物は、上記実施形態に従う析出工程を行いつつ水熱工程を行わないナトリウム複合酸化物合成工程と、マグネシウム複合酸化物合成工程とを含んでなる以下の方法により製造した。

【0091】ナトリウム複合酸化物合成工程における析出工程では、1Mの濃度のMn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液30mLに、1Mの濃度のNaOH水溶液150mLと30wt%のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液15mLを混合したNaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液を一気に混合し、25℃の温度下、10分間反応させて沈殿物を析出させた。この沈殿物は、組成分析の結果、組成式Na<sub>0.3</sub>MnO<sub>2</sub>·0.5H<sub>2</sub>Oで表されるナトリウム複合酸化物であることが確認できた。

【0092】次に、上記合成工程で得られたナトリウム複合酸化物を、マグネシウム複合酸化物合成工程に供した。本合成工程は、5Mの濃度のMgCl<sub>2</sub>水溶液200mL中に、そのナトリウム複合酸化物の2gを投入して分散させ、室温(25℃)で、10時間攪拌させてイオン交換を行うものである。本合成工程により得られたマグネシウム複合酸化物は、組成分析の結果、組成式Mg<sub>0.15</sub>MnO<sub>2</sub>·0.5H<sub>2</sub>Oで表されるものであった。

【0093】前駆体である上記ナトリウム複合酸化物および最終生成物である上記マグネシウム複合酸化物に対してCuKα線を用いた粉末法によるX線回折分析を行った。その結果得られたそれぞれのXRDパターンを図6示す。ちなみに図中においては、組成式Na<sub>0.3</sub>MnO<sub>2</sub>·0.5H<sub>2</sub>Oで表されるナトリウム複合酸化物のXRDパターンを「Na型」と、組成式Mg<sub>0.15</sub>MnO<sub>2</sub>·0.5H<sub>2</sub>Oで表されるマグネシウム複合酸化物のXRDパターンを「Mg型」と、それぞれ標記してある。これらのXRDパターンを解析した結果、ナトリウム複合酸化物およびマグネシウム複合酸化物のいずれの結晶構造も層状構造であることが確認でき、結晶構造における基本骨格はイオン交換によっても維持されていることが判る。

【0094】ところが、ナトリウム複合酸化物のXRDパターンでは、2θ=12°に、(003)面による回折ピークが存在するのに対し、マグネシウム複合酸化物のXRDパターンでは、2θ=9°に、(003)面による回折ピークが存在する。解析によれば、ナトリウム複合酸化物の(003)面の面間隔d(003)は約7Åとなり、マグネシウム複合酸化物の(003)面の面間隔d(003)は約10Åとなる。したがって、Na層(Mg層)-O層-Mn層-O層からなる4層の合計厚さが、イオン交換により厚くなることを示している。

【0095】この理由を、図7を利用して説明する。図7(a)は、水和水を含むナトリウム複合酸化物の結晶構造を、図7(b)は、水和水を含むマグネシウム複合酸化物の結晶構造を、それぞれ模式的に示す。それぞれ

の図において、上下にあたかもトラス構造のように記載されている層は、O層-Mn層-O層からなる複合層を表現している。

【0096】水和水を含むナトリウム複合酸化物の場合は、図7(a)に示すように、複合層の間に水和水とNaとが混在する層が1層存在する。これに対して、水和水を含むマグネシウム複合酸化物の場合は、図7(b)に示すように、複合層の間に水和水が二重層となって存在し、それらの水和水の層の間にMgからなる層が挿入された格好で存在している。この結晶構造の違いは、アルカリ金属に比べMgのほうが親水性が高いことに起因する。したがって、水和水を含むナトリウム複合酸化物のNaをMgにイオン交換して水和水を含むマグネシウム複合酸化物を合成することで、結晶構造におけるc軸長が伸びることは理論上正しいと考えられる。

【0097】合成した水和水を含む上記マグネシウム複合酸化物の透過型電子顕微鏡(TEM)写真を、図8に示す。この写真によれば、本マグネシウム複合酸化物が層状構造であることが、容易に確認できる。写真において黒く観察される層は、O層-Mn層-O層からなる複合層であり、白く観察される層は、水和水の二重層とその間に存在するMg層である。複合層のピッチ(複合層の繰り返し長さ)は、約10Åであり、このピッチは、理論上(003)面の面間隔d(003)となる。本マグネシウム複合酸化物の場合、TEM写真から得られた面間隔d(003)の値と、上記XRDパターンの解析結果から得られた面間隔d(003)の値とは、略一致している。

### (3) 実験3

実験2により確かめられた現象であって、水和水を含むアルカリ金属複合酸化物をイオン交換することにより合成した水和水を含むマグネシウム複合酸化物の複合層ピッチが伸長する現象を利用して、本発明の製造方法のマグネシウム複合酸化物合成工程におけるイオン交換の反応時間について調査すべく実験を行った。以下、この実験について説明する。

【0098】まず、組成式Mg<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>で表される層状構造のマグネシウム複合酸化物を得るべく、上記実施形態に従う析出工程を行いつつリチウム複合酸化物合成工程と、マグネシウム複合酸化物合成工程とを含んでなる以下の方法により製造した。

【0099】析出工程では、1Mの濃度のMn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液30mLに、1Mの濃度のLiOH水溶液150mLと30wt%のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液15mLを混合したLiOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液を一気に混合し、25℃の温度下、10分間反応させて沈殿物を析出させた。次いで、このリチウム複合酸化物を、マグネシウム複合酸化物合成工程に供した。本合成工程は、5Mの濃度のMgCl<sub>2</sub>水溶液200mL中に、上記リチウム複合酸化物の2gを投入して分散させ、室温(25℃)で、所定の反応時間時間攪拌させてイオン交換を行うものである。

なお、上記所定の反応時間を1時間、6時間、24時間（1日間）または5日間とする4種のマグネシウム複合酸化物を製造した。

【0100】上記リチウム複合酸化物および上記4種のマグネシウム複合酸化物に対してCuK $\alpha$ 線を用いた粉末によるX線回折分析を行った。この結果得られたそれぞれのXRDパターンを、図9示す。

【0101】図9において最下段に掲げるリチウム複合酸化物のXRDパターンでは、 $2\theta \approx 12^\circ$ に、(003)面による回折ピークが存在するのに対し、イオン交換のための反応時間が異なるそれぞれのマグネシウム複合酸化物のXRDパターンでは、 $2\theta \approx 9^\circ$ に、(003)面による回折ピークが存在する。しかし、下から2段目に掲載した1時間のイオン交換を行ったマグネシウム複合酸化物のXRDパターンでは、回折ピークはブロードの状態となっており、イオン交換が完全には終了していないことが判る。これに対し6時間以上のイオン交換を行った下から3段目、4段目および最上段に掲載したマグネシウム複合酸化物のXRDパターンではかなりシャープな回折ピークが得られており、これらのマグネシウム複合酸化物はイオン交換をほとんど完了しているものであることが判る。

【0102】本実験の結果より、本発明のマグネシウム複合酸化物合成工程におけるイオン交換の反応時間は、6時間以上であることが望ましいことが確認できる。ちなみに、6時間を超えるイオン交換を行ったマグネシウム複合酸化物は、6時間のイオン交換を行ったマグネシウム複合酸化物とXRDパターンにおいて大差なく、結晶構造の差異は殆どないものと考えられる。

#### 【0103】

【発明の効果】本発明のマグネシウム二次電池正極活性質用マグネシウム複合酸化物は、結晶構造が上述したような層状構造を有するものである。このような本発明のマグネシウム複合酸化物は、マグネシウムの可逆的な吸蔵・放出が可能であり、マグネシウムをキャリアとしたロッキングチェア型の二次電池を構成することのできる良好な正極活性質材料となる。

#### 【0104】

また、上記マグネシウム複合酸化物の製造

方法である本発明の製造方法は、層状構造のアルカリ金属複合酸化物を前駆体として合成し、これをイオン交換することにより層状構造のマグネシウム複合酸化物を合成するものである。このようなプロセスは極めて簡便であるため、本発明の製造方法は、簡便かつ安価な製造方法となる。さらに、本発明のマグネシウム二次電池は、上記本発明のマグネシウム複合酸化物を正極活性物質として用いるものあり、マグネシウムをキャリアとした全く新しいタイプのロッキングチェア型二次電池を実現するものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実験1において、前駆体として合成したリチウム複合酸化物のSEM写真を示す。

【図2】 実験1において、前駆体として合成したリチウム複合酸化物に対して行ったX線回折分析によって得られたXRDパターンを示す。

【図3】 実験1において、製造したマグネシウム複合酸化物のSEM写真を示す。

【図4】 実験1において、製造したマグネシウム複合酸化物に対して行ったX線回折分析によって得られたXRDパターンを示す。

【図5】 実験1において、作製したマグネシウム二次電池の1サイクル目および2サイクル目の充放電曲線を示す。

【図6】 実験2において、前駆体として合成した水和水を含むナトリウム複合酸化物および製造した水和水を含むマグネシウム複合酸化物に対して行ったX線回折分析によって得られたそれぞれのXRDパターンを示す。

【図7】 水和水を含むナトリウム複合酸化物の結晶構造および水和水を含むマグネシウム複合酸化物の結晶構造をそれぞれ模式的に示す。

【図8】 実験2において、製造した水和水を含むマグネシウム複合酸化物のTEM写真を示す。

【図9】 実験3において、イオン交換のための反応時間を異なさせて製造したそれぞれのマグネシウム複合酸化物に対して行ったX線回折分析によって得られたそれぞれのXRDパターンを示す。

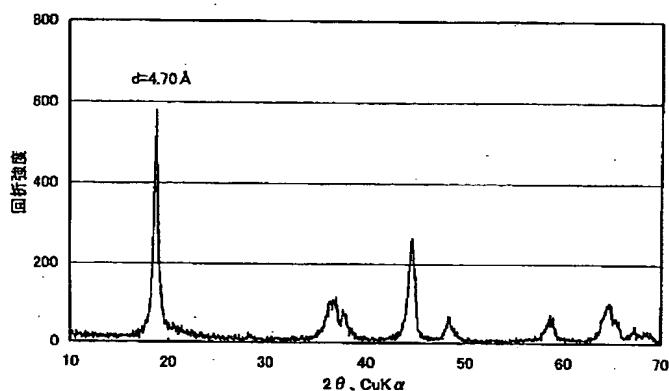
【図1】



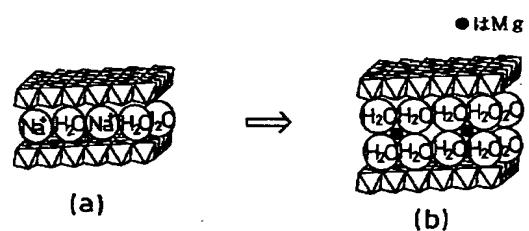
【図3】



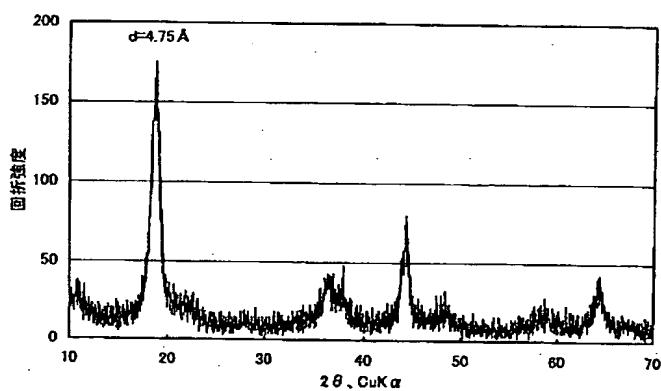
【図2】



【図7】



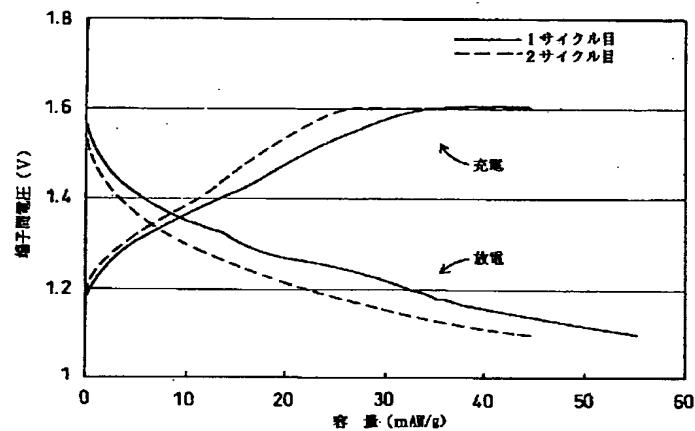
【図4】



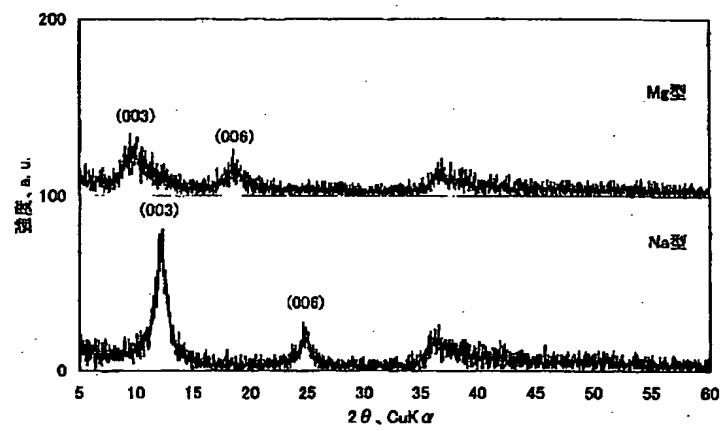
【図8】



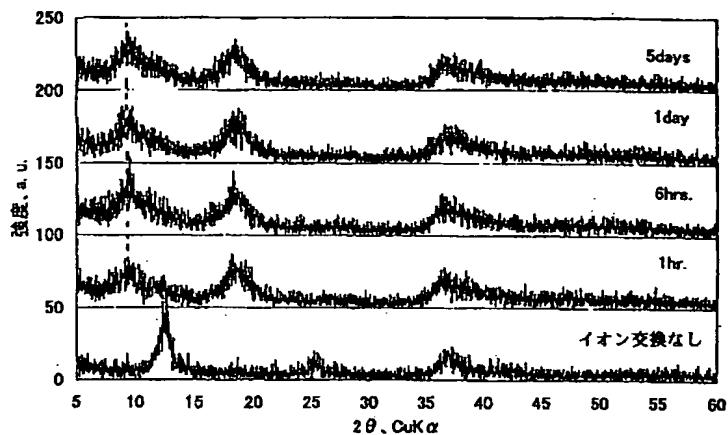
【図5】



【図6】



【図9】



## 【手続補正書】

【提出日】平成12年12月6日(2000.12.6)

6)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

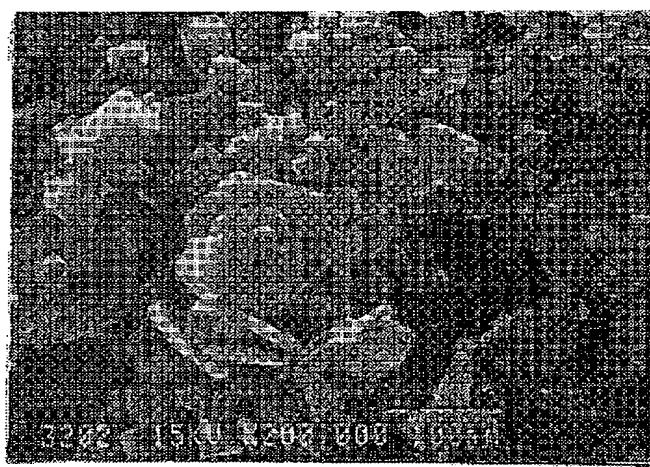
図面代用写真

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】



## 【手続補正2】

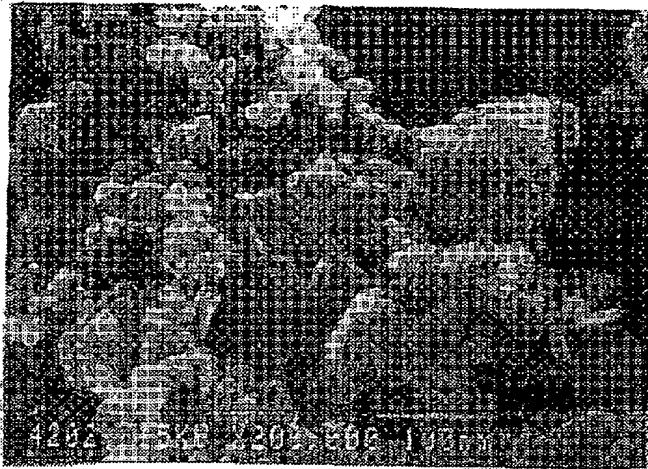
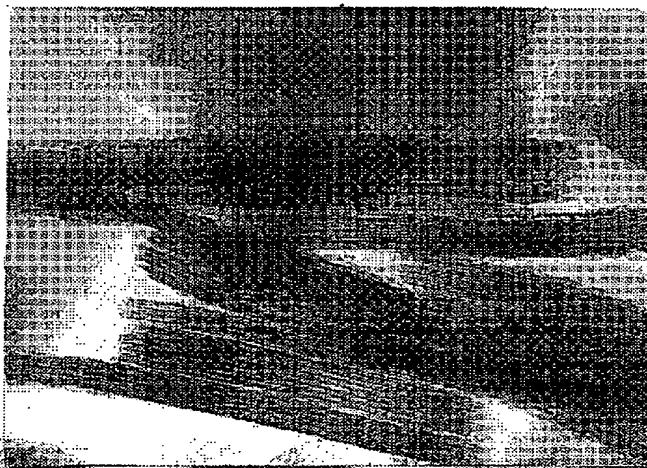
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正内容】

【図3】

**図面代用写真****【手続補正3】****【補正対象書類名】図面****【補正対象項目名】図8****図面代用写真****【補正方法】変更****【補正内容】****【図8】**

---

**フロントページの続き****(72)発明者 右京 良雄**愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内**F ターム(参考)**  
4G002 AA06 AB02 AD02 AE05  
4G048 AA04 AA05 AB02 AC06 AD06  
AE05  
5H029 AJ01 AK03 AL11 AM00 AM02  
AM07 CJ02 CJ08 CJ11 DJ16  
DJ17 HJ02 HJ14  
5H050 AA01 BA08 CA07 CB11 EA08  
EA24 EA28 FA17 FA18 GA02  
GA10 GA11 HA02 HA14